Pubblicazione bimensile. *Roma 5 gennaio 1913.* **N. 1.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 5 *gennaio* 1913.

Volume XXII.° — Fascicolo 1°

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademiadei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

I. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

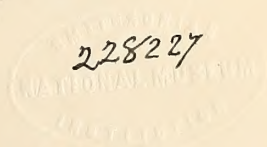
Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° Semestre.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 5 gennaio 1913.

P. Blaserna Presidente

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Geologia. — *L'arcipelago di Malta.* Nota del Socio C. De Stefani.

I terreni terziarî.

Il gruppo d'isole di Malta è interamente costituito da terreni del terziario superiore, o più recenti. Causa la grande ricchezza dei loro fossili, sebbene quasi mai gli autori indichino i precisi punti di ritrovamento, essi sono stati illustrati da lunga serie di lavori paleontologici.

Della geologia di queste isole i più benemeriti furono il capitano, poi ammiraglio, Spratt (1) e John Murray (2), il quale, avendo illustrato i depositi dei mari attuali raccolti dal Challenger, volle applicare i suoi studî ai terreni terziarî di Malta e ne pubblicò pure una carta geologica perfezionandone una precedente del conte di Ducie, pubblicata nel 1854 (Goodenough, Valletta). Il geologo e paleontologo Theodoro Fuchs stabilì l'età relativa dei terreni e l'ordinamento dei medesimi, (3) comunemente accettati.

(1) T. Spratt, *On the geology of the Maltese Islands* (Proceed. Geol. Soc. IV, pag. 225), 1843.

(2) J. Murray, *The Maltese Islands with special reference to their geological structure* (The Scottisch geographical Magazine, vol. IV, 1890, Edinburgh).

(3) Th. Fusch, *Das Alter der Tertiaerschichten von Malta* (Stzb. d. kais. Ak. d. Wissensch., Wien, Band LXX), 1874.

Egli, riassumendo gli studî precedenti, pone, cominciando dal basso, la seguente serie, cui metto in parallelo le denominazioni usate su le sue orme dal Murray:

Untere Kalkstein (*Lower Coralline Limestone*), Oligocene.
Pectenschichten von Schio (*Globigerina Limestone*), Aquitaniano.
Badner Tegel (*Blue Clay*), Langhiano.
Grünsand und Heterosteginenkalk (*Greensand*), Elveziano.
Leythakalk (*Upper Coralline Limestone*).

Io visitai Malta due volte, ed ecco la conclusione delle mie osservazioni:

1°. Il terreno più antico apparisce nella più orientale punta di Gozo, anticamente *Gaulus*, forse *γαῦρος* cioè gigante, al Ras il Kala, in due tratti sul mare, cioè a nord fra il Capo e Ghar id Dorf, e a sud nel Gebel tal Halfa e probabilmente anche nel brevissimo tratto di costa che è ivi presso ad est dello scoglio Gebla tac Cimul. È un calcare semicristallino, bianco o bruno, compatto più d'ogni altro terreno delle isole, nel quale furono aperte cave per costruzione del molo di Migiarro e per altri usi edilizî. Dagli autori è riunito con altri calcari più recenti, come *untere Kalkstein*, ed è l'unica roccia di Malta i cui strati presentino ripide pendenze e piegature anticlinali in mezzo alle argille e marne sovrastanti del Capo o Ras, per modo che il Murray interpretò i contatti come prodotti da triplice o quadruplice sistema di faglie. Causa la difficoltà di estrarli, nessun fossile ben determinato venne notato in quel calcare, costituito da abbondanti foraminifere e frammenti di altri organismi. È possibile che esso sia equivalente agli strati di Schio o forse ai calcari, detti impropriamente Aquitaniani, di Acqui in Piemonte, della Pietra Bismantova, di Subiaco e di tanti altri luoghi dell'Appennino. Apparterrebbe alla parte più antica del Miocene medio, o, tutto al più, alla più recente del Miocene inferiore.

2°. Succedono argille scure dette *Tafal*, che alla superficie si fanno di color ceruleo più chiaro, alternanti spesso con marne simili a quelle del piano sovrastante n. 4. Ricoprono il calcare del Gebel tal Halfa in Gozo, in strato più sottile a nord, più alto ad ovest e sul mare, donde continuano, affiorando assai brevemente, e con lievi interruzioni, lungo il littorale ad O-SO verso il Migiarro, indi alla base della collina del Forte Chambray. Varî pozzi aperti nel calcare sovrastante, quasi alla pari di Ghain Sielem, per condurre acqua al Migiarro, le hanno incontrate. Ivi sono molto scure e scarsissime di fossili. Cooke vi cita un *Diodon Scillae* Ag.: io trovai foraminifere e *Pecten Pasinii* Meneghini, specie comune nel Langhiano di Sardegna e del Leccese.

Pare che le argille affiorino sul mare ad Est e S-E di Comino, ad Il Imnieri e ad Il Mijkta, indi a nord di Malta sullo stretto detto Friegu

(Frioul o Freghi delle Carte) sotto le Torri l'Armier ed al Ramlet tal Kortin. Più a sud sono esattamente indicate nella Carta del Murray nella parte settentrionale di Malta fino alla baia di Fomm ir Rih (Bocca di Vento) ed al Uied il Ghazel, nei quali luoghi scompaiono sotto le rocce più recenti.

In questa parte occidentale di Malta l'argilla occupa, sotto calcari, i tratti più depressi in qualche punto lungo mare, ma principalmente lungo le basse e larghe vallette estese da oriente ad occidente da un mare all'altro. Ad oriente si estende specialmente nel Uied Kannotta fluente al Uied il Ghazel; ad occidente occupa con altrettanta estensione la bassura a nord della Ghain Tuffiha e specialmente del Uied alla baia d'Ineina a nord di Fomm ir Rih.

Nella baia di Fomm ir Rih, certo nelle argille tanto estese sul Uied ta Santi, il Fuchs, che però le unisce a quelle più alte n. 5, cita varî molluschi (*Dolichotoma cataphracta* Broc., *Murex vaginatus* Jan, *Chenopus pespelecani* L., *Axinus angulatus* Sow., *Aturia Aturi* Bast). Gli autori Murray, Cooke ed altri, citano molti altri fossili; ma pur essi non distinguono le argille inferiori n. 2 dalle superiori n. 5.

Nella parte orientale di Malta le argille furono incontrate nel sottosuolo da pozzi scavati per la ricerca di acque. Ai Cappuccini presso la Vittoriosa un pozzo trovò l'argilla con un velo acquifero sotto il calcare, sotto il livello del mare. Egualmente alla Marsa, a S-O del Porto Grande, con intendimento di fare un pozzo artesiano, un foro fondo molte diecine di metri sotto il livello del mare incontrò argilla fossilifera ed acqua salata. Gli esemplari incontrati nello scavo ad ogni 10 piedi inglesi erano conservati all'Università: così mi diceva il prof. Tagliaferro.

Marne negli strati inferiori nell'argilla compaiono con piccola estensione nell'estremo orientale di Gozo, specialmente a sud del Ras il Kala. Compaiono ancora con maggiore estensione nella parte N-E di Malta sulla Kala Mistra e nelle colline che stanno sulla destra del Uied il Ghasel fra Ras il Caura e le Torri della Maddalena, come pure alquanto sulla destra del Uied. Quivi occupano la zona inferiore alle argille.

La stessa intercalazione di marne si verifica negli strati inferiori dell'argilla sulla costa occidentale al Ras il Carraba all'inizio della depressione dell'Uied tal Paules, o di San Paolo.

Le argille riunite con le precedenti in Malta più a sud e in Gozo più a nord del Migiarro, appartengono ad un piano più recente. Per riunire questa zona antica a quella più recente, il Murray ricorre ad una serie di faglie; e per ispiegare la presenza dei calcari nelle colline di Gargur, Nasciar e Musta, a destra del Uied il Ghasel, calcari che egli crede sottostanti alle argille e marne ora indicate, suppone la così detta *Grand Fault* di Malta, per la quale il lato N-O dell'isola si sarebbe abbassato di fronte alla massima parte di S-E.

In realtà le argille e le marne ora indicate, alla baia della Maddalena, sono chiaramente sottostanti, non sovrastanti, ai calcari di Gargur e di Musta.

Coerentemente alle cose dette, il Murray considera come direttamente sovrapposte alle argille di tutti questi luoghi le sabbie glauconifere n. 6, le quali invece stanno sovrapposte soltanto alle argille turchine di altra zona più recente.

3°. Calcare biancastro, compatto, ad *Amphisteginae* (¹) ed *Orthophragminae*, verosimilmente ritenute dal Fuchs piccole *Nummulites*, come sul Uied Kirda alla Mellieha e a San Julian in Malta, sul mare a Cenc presso Sannat in Gozo, o più frequentemente calcare a *Lithothamnium* (*Lower coralline Limestone* in parte), talora costituito per l'intero da questa Nullipora, talora accompagnata da *Amphisteginae*, da altre Foraminifere e da altri innumerevoli frammenti organici, giallastro, compatto, detto localmente *Zankor*, a volte passante a strati marnosi e sfatti. In Gozo si trova a Fort Chambray e al Migiarro, dove scende talora al mare sotto le marne a *Globigerina*, n. 4, non sopra, per una supposta faglia, come ritiene il Murray: è costituito da *Amphistegina Lessonii* D'Orb. a S-O dell'isola fra Cenc sotto Sannat e l'Uied della Cala tax Xlendi sotto Munxiar; a N-E gira a levante di Kala. Forma pure parte di Comino e Cominotto e tutta la regione settentrionale di Malta, dove costituisce la roccia più superficiale fino alla valle della Mellieha o Salina o Uied il Ghasel ed all'Uied ta Santi. Oltre l'Uied il Ghasel, lungo la regione settentrionale dell'isola, forma le colline di Musta e quelle sul mare fino a San Giulian. Quivi si hanno calcari costituiti da *Amphistegina Lessonii* D'Orb. e da piccole *Orthophragminae*, e al Campo Pembroke il Gregory cita l'*Echinolampas equizonatus* (Greg.). I calcari sono ivi nella continuazione immediata di quelli ad ovest, con maggiore altezza ma senza separazione di faglie. Seguitando la costa a N-E ne compariscono ancora ristretti lembi nella collina dei Cappuccini alla Vittoriosa, a sud di Senglea, nella baia di Marsa Scala, e nell'interno lungo il Uied Kirda a est di Zebbug sotto forma di calcari a *Amphistegina* e con aspetto più arenoso nella loro parte superiore, fra Zebbug e la Notabile.

(¹) Che si tratti di *Amphistegina*, non di *Nummulites*, oltre la dissimmetria delle due superfici, lo mostrano il numero dei giri, il sistema canalifero, l'andamento dei setti. Le muraglie, nelle numerose sezioni da me fatte, si vedono formate da distinte lamelle e minutamente perforate: anche i setti sono traversati da tubuli diritti, semplici, fittissimi. In alcune sezioni rispondenti alla faccia meno convessa, vedonsi i setti rapidamente incurvati e biforcati presso il margine. Il Brady unisce alla *A Lessonii*, la *A. Hauerina* e la *A. mammillata* D'Orb. del Miocene medio del bacino di Vienna; e si dovrebbe aggiungere la *A. Targionii* Mgh. del Pliocene Italiano. Vedonsi esemplari con camera centrale grande, ed altri senza.

Il Fuchs ricorda parecchi fossili raccolti presso il Forte Ricasoli, e ad alcuni di essi dà nomi di specie oligeniche; ma poichè si tratta di nuclei e di modelli, poichè negli stessi calcari altrove quei fossili non compariscono, e poichè gli strati sottostanti appartengono già ad età più recente dell'Oligocene, quelle denominazioni sono da accogliere con riserva. Nelle stesse vicinanze presso la Vittoriosa, entro una roccia molto arenacea sovrastante, si raccolgono *Operculine*, *Orthophrogminae* e *Lepidocyclinae* gigantesche alcune delle quali del diametro di 1 decimetro e *Scutellae*, generi che altrove si rinvengono anche nel Miocene medio; ed il Gregory indica un *Cidaris* da lui chiamato *oligocenus* Greg.

Oltre l'Uied ta Santi e la baia di Fomm ir Rih i calcari seguitano lungo la costa meridionale, formando le ripidissime pareti littorali fino a sud di Zurrico senza ricomparsa di altro terreno sottostante, e passano con insensibile graduazione alle marne n. 4. Ivi, come al Ras il Pelligrin ed alla baia di Fomm ir Rih, i calcari a *Nulliporae* giallastri, sono per lo più sfatti, alquanto arenacei. In questi calcari che il Fuchs impropriamente riunisce a quelli superiori n. 7, nella baia predetta egli trovò strati fossiliferi, come io li trovai negli strati più marnosi poco sopra le argille nell'adiacente Uied ta Santi, con *Terebratula* Costae Seg. (*T.* cfr. *hungarica* Suess del Fuchs), con numerosi altri fossili (*Echinolampas Hayesianus* Desor., *Opissaster Scillae* Wright, *Hemiaster vadosus* Greg. citati dal Gregory nella baia di Fomm ir Rih, *Clypeaster altus* Leske, *Echinolampas hemisphaericus* Lck., citati dallo stesso Gregory nel calcare di Ghain Toffiha da me in parte trovati pure sul Uied ta Santi, *Pecten scabrellus* Lck., *P. Bollenensis* Mayer, *Ostreae*, *Vermetus Woodii* Mörch, *Carcharadon megalodon* Ag. ecc.)

Gli strati a *Nulliporae* di questa zona, e lo stesso sarà da dire di quelli della zona superiore n. 7, si sono originati, secondo John Murray, a profondità di 20 a 50 fathoms in mare aperto, caldo, non molto lungi dalla piattaforma littorale ma lungi dall'imboccatura di acque dolci.

4°. La più estesa roccia del Gruppo è la marna chiara a *Globigerinae* (*Globigerina Limestone*), le cui Foraminifere, come quelle di tutti gli altri strati, furono indicate dal Murray. Essa occupa quasi tutta la metà occidentale di Gozo e i due terzi orientali di Malta, diminuendo però d'altezza nella regione S-O di questa. Alterna spesso con piccole lenti argillose turchine, oppure, in taluni strati, è talmente calcarifera e compatta, detta localmente in tal caso *Franca*, che lungo le coste venne talora attribuita al calcare n. 3. A questo, negli ampi tratti indicati, è regolarmente sovrapposta; ma nei colli di Ben Gemma e sulla costa occidentale di Malta è gradatamente collegata col medesimo; mentre poi ad oriente di Gozo vi fa passaggio e talora vi alterna il calcare a *Nullipore* di Nadur del piano sovrastante n. 7: infatti le marne ben distinte di Xeuchia e di Ghain Sielem, passando ad est verso Kala, sotto il colle di Nadur, divengono sempre più calcarifere ed

alternanti nell'unica massa dei calcari nn. 3 e 7, mentre a nord, fra Nadur e Casal Caccia, sebbene in più sottile strato, seguitano più distinte fra le due zone calcaree e sono coperte da strati argillosi n. 5, contenendo pur sempre i soliti *Pecten Koheni* Fuchs, *P. Pasinii* Mgh., ecc.

Infatti le scogliere a *Nulliporae* così alte e così durature ad est di Gozo si alzavano nel mare a circa 50 fathoms di profondità, mentre all'intorno il fondo lentamente scendeva, ed a profondità maggiori si depositavano, talora contemporaneamente, le marne.

I fossili più facilmente isolabili e più noti, talora confusi con quelli dei calcari nn. 3 e 7, provengono da questo piano, ma pochissimi sono quelli citati da località precise.

Ovunque, sulle superficie esposte da lungo tempo all'aria, come ben notò il Fuchs, risaltano, più compatti, i tubi lasciati dal passo degli animali che traversavano il fondo del mare.

In Gozo, fra gli Echini, il Gregory cita una *Studeria Spratti* Wright a Marsalforno e *Sarsella anteroalta* Greg. a Dueira. Io ho trovato quivi verso la Cala, in uno degli strati più bassi, in abbondanza *Opissaster Scillae* Wright, del quale pur trovai un individuo corroso e fosfatizzato in uno strato superiore a noduli, quasi un *bone bed* insieme con numerosi Briozoi, con *Cassis sp.* (= *C. Gulai* De Greg. fondata su nuclei mal determinabili), e con *Crania sp. n.* cfr. *abnormis Defr.*, però fornita anche esternamente di costicine radiali, aderente ai noduli. In altro strato più alto, benchè sotto il banco a noduli, vi trovai abbondanti *Schizaster Parkinsoni* Defr, raro *Brissopsis Duciei* Wright ed un *Brissus depressus* Gregory (*Brissus Gregoryi* Stefanini) determinato, come gli altri Echini, dallo stesso Stefanini, e con essi il *Pecten flabellum* Ugolini, una delle tante variazioni del *P. Koheni* Fuchs.

Nella parte più alta delle marne a S. Antonio presso Victoria raccolsi, coi noduli fosfatici, *Cavolinia Audenini* Vinassa e *Vaginella Rzehaki* Kittl, Pteropodi comuni nel Langhiano dell'Italia settentrionale, e quest'ultimo anche nel Bacino del Danubio. Nelle scarse marne intercalate ai calcari ad est dell'isola, poco sopra il livello di quelli n. 3 a Kala, il Cooke trovò *Cavolinia Cookei* Simonelli.

Frammenti di Pteropodi pur sempre riempiti da fosfato calcico, forse residuo dei pasti di Cetacei, abbondano anche in Malta. A Zebbug raccolsi la *Vaginella Calandrellii* Michelotti, a Luca *Cavolinia interrupta* Bonelli, *V. testudinaria* Michelotti, *V. depressa* Daudin, con *Stephanophyllia imperialis* Michelin, *Discotrochus* sp. e *Terebratula* (*Liothyrina*) *miocenica* Michelotti.

Importa notare due molari di *Mastodon, angustidens* Cuv., raccolti in Gozo nella Baia di Marsalforno e nelle vicinanze della Colla il Baida, descritti da Adams. Le terre donde essi provenivano, forse la parte settentrionale della Sicilia o quella dell'Africa, non potevano essere eccessiva-

mente lontane. Va pure ricordato l'*Ichthyosaurus gaudensis* Hulke trovato in Gozo. Adams pure conferma che si tratta di un Ittiosauro di Gozo. Questo tipo rettiliano era ed è tuttora considerato come estinto nella Creta; ma il ritrovamento di Gozo non stupirà quando si consideri che dei resti ne vennero trovati pur nell'Eocene superiore dell'Appennino nell'Emilia (*I. campylodon* Carter) e nel London Clay di Sheppey in Inghilterra, non che forse nello stesso Miocene medio se non pur nell'Eocene superiore al Castelluccio nel Bolognese. Può darsi che fossero animali d'alto fondo. In queste marne principalmente trovansi noduli di fosfati più volte descritti e che ritengo sieno coproliti di selacii, d'ittiosauri (?), di coccodrilli, di squalodonti e di altri vertebrati pelagici ([1]). Nei lavori pel nuovo dock al Porto Grande di Malta fu trovata dell'ambra.

Queste marne, secondo il Murray, furono depositate in un mare fondo da 300 a 1000 fathoms, tuttavia con presenza di materie detritiche sottilissime provenienti da terra ferma.

5°. Succedono altre argille o sabbie turchine o talora, per idrossidazione del ferro, giallastre, con noduletti di pirite limonitizzata, simili al n. 2; ma non accompagnate da marne.

In Gozo si trovano sopra le marne alla base di tutte le alture della metà orientale: in Malta, dove sono molto meno estese, compaiono nella stessa situazione, nella parte occidentale, affiorando a pie' delle pendici dei calcari a *Nulliporae* superiori che formano le più alte colline a sud del Uied il Ghasel, estese fra Ben Gemma, la Notabile, Verdala, S. Lorenzo, S. Giorgio e il mare, internandosi pur verso Dingli in fondo all'Uied tal Isperanza.

Tutti gli autori le confusero con le argille della zona n. 2, spiegando le necessarie, appariscenti, interruzioni, con faglie, delle quali sul posto non vedonsi tracce. I fossili sono appena diversi da quelli delle marne n. 4, non per età, ma per *facies*, abbondando in queste argille, che sono pure alquanto più sabbiose, gli Pteropodi. In Gozo nelle sabbie argillose di questa zona sotto Nadur dove sono immediatamente sottostanti ai calcari n. 7 ho trovato, *Eupatagus De Konincki* Wright, *Cavolinia* sp. n. intermedia fra la *revoluta* Bell. e la *taurinensis* Sism., *Cuvieria intermedia* Bell., *Vaginella depressa* Daud., *Spirialis* sp., *Janthina* sp., *Pecten flabellum* Ugolini, e nelle stesse sabbie, sovrastanti ad argille, a S. Antonio, *Vaginella Calandrellii* Michl., *Janthina* sp.

Il Fuchs, di Elasri in Gozo, che probabilmente è El Asir (alcuni scrivono Aasirr, altri Talassiri) a N-NO di Victoria, descrive la *Scalaria Melitensis* Fuchs, che è molto vicina alla *S.* (*Cirsotrema*) *subspinosa* Grateloup del Miocene nei dintorni di Bordeaux.

([1]) O. Tobler e C. De Stefani, *I fosfati di Malta* (Atti R. Acc. Georgofili, serie V, vol. IX, 1912).

In Malta nelle argille turchine alla stazione di Notabile trovai *Cavolinia Audenini* Vinassa, comune pure negli strati più marnosi, a noduli fosfatici, sottostanti, *Vaginella Calandrellii* Michelotti, *Janthina delicata* Philippi, *Pecten De Stefanii* Ugolini, *P. placenta* Fuchs, *Basterotia* sp. n. ([1]), *Opissaster Scillae* Wright, *Flabellum extensum* Michelin *Balanophyllia* 2 *sp.*, *Ceratotrochus* 2 o 3 *sp.*, *Conotrochus sp.* e *Crania sp. n*, aderente ai noduli fosfatici.

Nelle stesse argille, nel versante opposto, sotto Imtarfa, il Cooke cita *Terebratula sinuosa* Broc., che è forse la *T. Costae* Seg.

Le argille di questo piano hanno apparenza di essersi depositate presso poco nelle stesse circostanze e profondità delle marne n. 4, quindi a profondità alquanto maggiori delle argille del piano n. 2.

6°. In Gozo sovrastano quasi sempre con regolarità argille verdi per Glauconia, o nere, dette *Ramel*, alte fino a 35 piedi inglesi, in molti punti zeppe di *Heterostegina papyracea* Seguenza, specie distintiva dell'Elveziano di Calabria cui alcuni autori serbano il nome della vivente *H. depressa* D'Orb., in altri di *Globigerinidae* a nucleo *glauconioso* trasformato in idrossido di ferro, come nelle cime dei varî colli a settentrione della città di Rabato, ora Victoria. Sulla costa N-E presso la Marsa il Forno, posano direttamente sulle marne n. 4.

In quelle argille a *Globigerina* nel Ghelmus, il Fuchs citò varî molluschi (*Proto cathedralis* Brong., *Cytherea multilamella* Lck., *Isocardia cor* L., *Cardium multicostatum* Broc., *Lucina incrassata* Dub., *Arca Fichteli* Desh., *Ostrea digitalina* Eichw., *Pecten cristatus* Bronn ecc. ([2]). Io vi ho trovato pure *Pecten flabellum* Ug. e *P. Kochi* Locard, specie distintiva dell'Elveziano in Corsica, Sardegna, Umbria, Toscana, nella collina di Torino, in Algeria, in Egitto, in Portogallo, una piccolissima ben distinta specie paragonabile al *P. incomparabilis* Risso vivente e fossile nel Pliocene, ed un corno di *Procervulus* vicino al *P. aurelianensis* Gaudry, il quale, coi *Mastodon* già citati, è fra i pochissimi fossili terrestri scoperti nel Miocene dell'isola, attestanti che la terraferma non era eccessivamente lontana. Supponendo, come si ritiene avvenga oggi nel Mare Pacifico, che la Glauconia derivasse da trasformazioni di componenti d'origine vulcanica in eventuale rapporto con le eruzioni le quali infestavano contemporaneamente i mari di Sicilia, esaminai e feci esaminare, ma invano, se si trovassero nell'argilla verde indizî di materiali vulcanici. A. Renard, che la ha osservata per conto

([1]) Della grandezza della vivente *Poromya granulata* Forbes, diversa dalla *B.* (*Eucharis*) *cypricardina* De St. et Pant. del Pliocene Senese, dalla *B. corbuloides* Mayer del Miocene medio Viennese, più vicina alla *B.* (*Anisodonta*) *trigona* Cossmann dell'Eocene del Bacino di Parigi, ma più breve, più triangolare.

([2]) Tra i fossili di questo piano deve citarsi pure l'*Ostrea acuticosta* Seguenza, che si trovò nel Miocene medio di Calabria e dell'Abruzzo.

del Murray, vi trovò, oltre la glauconia, microscopici frammenti di feldspati, quarzo, zircone, orneblenda, augite, magnetite, tormalina, come in tutte le altre rocce del Gruppo, (1) salvo la magnetite. L'augite come la magnetite potrebbero anche derivare da eruzioni vulcaniche coeve: ma piuttosto si direbbe che quei materiali provengano di prima o di seconda mano da terreni cristallini antichi.

A S-E di Victoria, sopra le argille turchine ivi scarse, trovasi appena indizio di argilla verdognola o gialliccia equivalente forse agli strati a Glauconia, ma coi medesimi fossili delle marne *Langhiane* n. 4; spesso le argille sabbiose n. 5 sottostanno direttamente ai calcari a *Nulliporae* superiori, qualora non manchino esse pure.

In quella regione a levante dell'isola, nella gran massa dei calcari a *Nulliporae* del colle di Nadur, a Kala, alternano calcari a *Heterostegina costata* D'Orb., specie propria del Miocene di Nussdorf nel Bacino di Vienna e diversa, forse per varia natura del fondo, dalla *H. papyracea* Seg. delle sabbie verdi, che è liscia, sottile, senza costole: può darsi che questi strati calcarei sieno equivalenti alle sabbie verdi. Così avviene, come già notò il Fuchs, nella parte occidentale di Malta a sud della Fomm ir Rih nei colli di Ta Ben Gemma, Dingli, Notabile, dove l'argilla sabbiosa appena verdognola, con Pteropodi fosfatizzati, con dentini di Selacii e con noduli fosfatiferi si confonde con l'argilla cerulea sottostante. A Dingli, come a Kala in Gozo vi sono calcari a *Heterostegina*. Gli autori segnano argilla verde per tutto, anche a nord di Fomm ir Rih dove essa manca, e dove gli strati suoi sono appena visibili e non regolari in mezzo alla parte superiore dell'argilla turchina.

7°. Copre tutte le rocce precedenti il calcare a *Lithothamnium* (*Upper-coralline Limestone*), per lo più diverso, a cagione di alquanto minore compattezza, da quello del n. 3. In Gozo, esso copre tutte le isolate cime della parte settentrionale a Victoria, dove trovai nuclei di *Strombus coronatus* Defrance, e a nord, come pure, con maggiore estensione, forma tutto l'altipiano di Sciagra o Casal Caccia e di Nadur nel lato orientale. In questa regione anzi, come dissi, il calcare, sovente arenaceo, sembra fare tutt'una massa con gli strati del n. 3. Vi sono però intercalazioni di marne n. 4 pure assai calcaree, fornite delle solite specie di *Pecten*, *Echinolampas* ed altri fossili. Nel lato ovest sono intercalazioni di argille marnose e sabbiose rispondenti alla zona n. 5.

In Malta questo calcare a *Nulliporae* forma tutto l'altipiano più elevato dell'isola nel suo lato occidentale a sud del Uied il Ghasel, ad ovest di Notabile fra ta Ben Gemma e ta Kemmuna. Forma anche lo spartiacque

(1) Il Salmojraghi nella marna a *Globigerina* trovò inoltre ilmenite, rutilo, granato, cianite, muscovite, sericite, staurolite, spinello.

principale dell' isola, poichè ad est ne discendono tutte le più lunghe valli di essa che lo intaccano formando all'origine come altrettanti circhi dall'orlo scosceso; mentre ad ovest, fra l'Uied l' Imtahleb e la Madonna del Carmelo esso precipita quasi direttamente al mare, e negli altri punti ne discendono due o tre brevissime vallette.

Nel tratto orientale fra la Notabile e San Lorenzo alla base alternano ancora strati argillosi con Pteropodi ed altri fossili per lo più frammentizî, fosfatizzati, e marne calcarifere, nelle quali trovai qualche isolato *Lithothamnium* e resti di Pesci Teleostei; superiormente marne simili a quelle del n. 4 alternano con calcari a *Nulliporae* od altrimenti organogenici e con marne assai calcarifere come quelle che stanno alla base del medesimo piano 4 nei colli di Ben Gemma; però a ponente, e forse ad un livello appena superiore, si estende il calcare a *Nulliporae*. E, come in Gozo, un vero banco, costituente in origine una estesa scogliera, ampia circa 20 km², e prima che fosse diminuita dalla corrosione marina ed atmosferica certo molto più; scogliera fondata sul suolo delle marne assai calcaree, costituita da *Lithothamnium* apparentemente della stessa specie dei calcari n. 3, ancora verticali, coi fillomi curvati in basso, separati, o più o meno intrecciati, che si innalzavano pari su tutta la superficie con accrescimento indefinito, non cementati nè formanti una massa compatta come taluni dei più antichi strati del piano n. 3. Relativamente rari sono i fossili invertebrati integri: frequentissimi invece ne sono i minuti frammenti. Nei colli di Ben Gemma vi ho notato *Pecten Malvinae* Dub. e frammenti di Brachiopodi.

Il Gregory cita *Clypeaster altus* Leske, a Ben Gemma, a Dingli, *C. marginatus* Lck., e *Schizaster Scillae* Desm. a Dingli.

Il Gregory dà un elenco di altri echini, il Fuchs e il De Gregorio di molluschi, il Murray di foraminifere trovati nei calcari, ma senza specificare le relative località e gli strati.

Meccanica. — *Sull'equilibrio dei corpi elastici isotropi.* Nota I del dott. Lucio Silla, presentata dal Socio V. Volterra.

Supponiamo dato un mezzo elastico isotropo limitato da una superficie chiusa σ: indichiamo con S lo spazio finito e con S′ lo spazio infinito limitati rispettivamente da σ. Sia, inoltre, n la normale nei punti di σ, e stabiliamo che la direzione positiva di n sia quella rivolta verso lo spazio S.

Circa la superficie σ, supporremo che essa soddisfi alle seguenti condizioni:

1°) in ogni suo punto ammetta un piano tangente determinato, variabile con continuità al variare con continuità del punto di contatto;

2°) esista un numero fisso positivo a tale che, indicando con $\widehat{nn'}$ l'angolo formato dalle direzioni positive delle normali n ed n' in due punti qualsiasi p e p' di σ e con r' il vettore $\overline{pp'}$, si abbia

$$\widehat{nn'} < ar' .$$

Le precedenti condizioni geometriche sono, in particolare, soddisfatte per qualunque superficie σ a curvatura finita.

Ora mi propongo di dimostrare che esiste sempre una serie infinita di deformazioni del mezzo elastico considerato, e che chiameremo *deformazioni fondamentali*, dipendenti esclusivamente dalla superficie σ data e dalle costanti di isotropia del mezzo elastico, tali che una deformazione qualunque di questo mezzo è sempre eguale alla sovrapposizione di un numero finito od infinito di deformazioni fondamentali.

Abbiamo così ottenuto un'estensione del noto sviluppo di una funzione armonica in serie di *funzioni fondamentali* del Poincaré [1].

Nella presente ricerca seguirò il metodo tenuto dal prof. Lauricella nel problema analogo delle funzioni armoniche per le aree piane [2], avvertendo però che, analogamente a quanto si verifica pel problema delle funzioni armoniche nei campi a tre dimensioni, non s'incontreranno nel presente problema di elasticità, le singolarità che il prof. Lauricella ha dovuto considerare per le funzioni armoniche nel piano.

Dovremo, innanzi tutto, mostrare come si possa, dati gli spostamenti in superficie, risolvere il problema di equilibrio elastico per mezzo di semplici strati elastici e, in questa prima Nota, stabiliremo appunto una condizione necessaria e sufficiente, alla quale debbono soddisfare detti spostamenti, affinchè il problema stesso abbia una soluzione.

A tale proposito aggiungo che in questo lavoro offrirò un primo esempio di risoluzione di sistemi di equazioni integrali di prima specie.

*
* *

Conveniamo che i punti di σ siano rappresentati genericamente da un sistema di coordinate curvilinee ortogonali α , β, mentre con $\mathrm{p}'(\alpha' , \beta')$ rappresenteremo un punto determinato della superficie.

Stabilita poi una terna di assi cartesiani ortogonali, distingueremo con $\mathrm{P}(\xi , \eta , \zeta)$ il polo e con (x , y , z) un punto qualunque variabile in S o in S'.

Supponiamo ora date ad arbitrio tre funzioni $u(\alpha , \beta)$, $v(\alpha , \beta)$, $w(\alpha , \beta)$, finite e continue nei punti di σ, che intendiamo debbano rappresentare le

[1] Cfr. H. Poincaré, *La méthode de Neumann et le problème de Dirichlet* (Acta Mathematica, tomo XX, 1895-96-97).

[2] G. Lauricella, *Sull'equazione integrale di 1ª specie relativa al problema di Dirichlet nel piano* (Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, tomo XIX, 1° sem. 1910).

componenti, rispetto agli assi, degli spostamenti dati in superficie: ci proponiamo di costruire, sopra σ, un sistema di semplici strati elastici $V_1(\xi,\eta,\zeta)$, $V_2(\xi,\eta,\zeta)$ e $V_3(\xi,\eta,\zeta)$ tali che si abbiano:

$$V_1(\alpha',\beta') = u(\alpha',\beta') \,,\quad V_2(\alpha',\beta') = v(\alpha',\beta') \,,\quad V_3(\alpha',\beta') = w(\alpha',\beta') \,,$$

per ogni punto (α',β') di σ.

A tal fine ammettiamo che esistano tre funzioni $\varphi(\alpha,\beta)$, $\psi(\alpha,\beta)$, $\chi(\alpha,\beta)$ finite e continue dei punti di σ, le quali rappresentino le densità dei tre strati elastici richiesti; potremo scrivere:

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned}
V_1(\xi,\eta,\zeta) &= \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \{\varphi(\alpha,\beta)\,u' + \psi(\alpha,\beta)\,v' + \chi(\alpha,\beta)\,w'\}\,d\sigma = \\
&= \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma\,\varphi(\alpha,\beta)\,u'\,d\sigma \,, \\
V_2(\xi,\eta,\zeta) &= \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \{\varphi(\alpha,\beta)\,u'' + \psi(\alpha,\beta)\,v'' + \cdots\cdots\}\,d\sigma = \\
&= \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma\,\varphi(\alpha,\beta)\,u''\,d\sigma \,, \\
V_3(\xi,\eta,\zeta) &= \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \{\varphi(\alpha,\beta)\,u''' + \cdots\cdots\cdots\cdots\}\,d\sigma = \\
&= \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma\,\varphi(\alpha,\beta)\,u'''\,d\sigma \,,
\end{aligned}\right.$$

dove le u', v', w', u'', v'', ..., u''', ... indicano i noti integrali singolari delle equazioni dell'equilibrio elastico, dati dal Somigliana.

Poichè le funzioni $V_1(\xi,\eta,\zeta)$, $V_2(\xi,\eta,\zeta)$ e $V_3(\xi,\eta,\zeta)$ debbono coincidere, sul contorno σ, con le funzioni arbitrariamente date $u(\alpha,\beta)$, $v(\alpha,\beta)$, $w(\alpha,\beta)$, si avranno le equazioni:

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned}
u(\alpha',\beta') &= \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma\,u'\,(\alpha,\beta\,;\,\alpha',\beta')\,\varphi(\alpha,\beta)\,d\sigma \,, \\
v(\alpha',\beta') &= \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma\,u''\,(\alpha,\beta\,;\,\alpha',\beta')\,\varphi(\alpha,\beta)\,d\sigma \,, \\
w(\alpha',\beta') &= \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma\,u'''(\alpha,\beta\,;\,\alpha',\beta')\,\varphi(\alpha,\beta)\,d\sigma \,.
\end{aligned}\right.$$

Inoltre, in virtù della continuità ammessa per le funzioni $\varphi(\alpha,\beta)$, $\psi(\alpha,\beta)$, $\chi(\alpha,\beta)$, esisteranno nei punti di σ le pseudo-tensioni corrispondenti agli strati elastici (1), tanto dalla parte di S, quanto dalla parte di S' [1]: in-

[1] Cfr. G. Lauricella, *Alcune applicazioni della teoria delle equazioni funzionali alla fisica-matematica* (Il Nuovo Cimento, ser. V, tomo XIII, gennaio-giugno 1907).

dichiamole con $\overline{V}_1(\xi,\eta,\zeta)$, $\overline{V}_2(\xi,\eta,\zeta)$, $\overline{V}_3(\xi,\eta,\zeta)$ e $\overline{\overline{V}}_1(\xi,\eta,\zeta)$, $\overline{\overline{V}}_2(\xi,\eta,\zeta)$, $\overline{\overline{V}}_3(\xi,\eta,\zeta)$ rispettivamente.

Osserviamo, ora, che le funzioni $u', v', \ldots, u'', \ldots u''', \ldots$ sono regolari allorchè il polo (ξ,η,ζ) è nel campo finito S e il punto variabile (x,y,z) si trova nel campo infinito S' e viceversa; quindi, se indichiamo con X'_σ, $Y'_\sigma, \ldots X''_\sigma, \ldots, X'''_\sigma, \ldots$ le tensioni in superficie corrispondenti a quelle deformazioni, possiamo applicare il teorema di reciprocità del Betti alle deformazioni $u', \ldots, u'', \ldots, u''', \ldots$ ed al sistema di deformazioni u, v e w di cui le pseudo-tensioni nei punti di σ sono $\overline{V}_1, \overline{V}_2, \ldots, \overline{\overline{V}}_1, \ldots$; pertanto risulteranno le equazioni seguenti:

$$(3)\quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u(\alpha,\beta) \,.\, X'_\sigma \, d\sigma = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u' \,.\, \overline{\overline{V}}_1 \, d\sigma , \\ \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u(\alpha,\beta) \,.\, X''_\sigma \, d\sigma = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u'' \,.\, \overline{\overline{V}}_1 \, d\sigma , \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array} \right.$$

se il polo (ξ,η,ζ) si trova nel campo finito S, e

$$(4)\quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u(\alpha,\beta) \,.\, X'_\sigma \, d\sigma = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u' \,.\, \overline{V}_1 \, d\sigma , \\ \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u(\alpha,\beta) \,.\, X''_\sigma \, d\sigma = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u'' \,.\, \overline{V}_1 \, d\sigma , \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array} \right.$$

se il polo (ξ,η,ζ) si trova nel campo infinito S'.

Dall'esame delle formole (3) e (4) è lecito desumere la conclusione che se, date ad arbitrio le funzioni finite e continue $u(\alpha,\beta)$, $v(\alpha,\beta)$, $w(\alpha,\beta)$, esistono gli strati elastici (1); o, ciò che fa lo stesso, se il sistema di equazioni integrali di prima specie (2), nelle funzioni incognite φ, ψ, χ, ammette un sistema di soluzioni finite e continue, i pseudo-doppî strati elastici seguenti

$$(5)\quad \left\{ \begin{array}{l} W_1(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u(\alpha,\beta)\, X'_\sigma \, d\sigma , \\ W_2(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u(\alpha,\beta)\, X''_\sigma \, d\sigma , \\ W_3(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u(\alpha,\beta)\, X'''_\sigma \, d\sigma , \end{array} \right.$$

si debbono trasformare *necessariamente* in strati elastici semplici, tanto nel campo S, dove sono:

$$(6)\quad \begin{cases} u_1(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u' \,.\, \overline{\overline{V}}_1\, d\sigma, \\ v_1(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u'' \,.\, \overline{\overline{V}}_1\, d\sigma, \\ w_1(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u''' \,.\, \overline{\overline{V}}_1\, d\sigma, \end{cases}$$

quanto nel campo S', dove sono:

$$(7)\quad \begin{cases} u_2(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u' \,.\, \overline{V}_1\, d\sigma, \\ v_2(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u'' \,.\, \overline{V}_1\, d\sigma, \\ w_2(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u''' \,.\, \overline{V}_1\, d\sigma. \end{cases}$$

La trasformabilità, dunque, dei doppî strati (5), costruiti con le date funzioni u, v, w, nei semplici strati (6) e (7), rispettivamente in S e in S', risulta *condizione necessaria* per la risoluzione del problema enunciato in principio, o anche per la risoluzione del sistema di equazioni integrali di 1ª specie (2).

Reciprocamente: si ammetta che i pseudo-doppî strati elastici W_1, W_2 e W_3, costruiti con le funzioni finite e continue $u(\alpha,\beta)$, $v(\alpha,\beta)$, $w(\alpha,\beta)$, arbitrariamente date su σ, si possano trasformare, nel campo S, negli strati elastici u_1, v_1 e w_1 e, nel campo S', negli strati elastici u_2, v_2 e w_2. Posto, allora,

$$\lim_{P\equiv p'} W_1(\xi,\eta,\zeta) = \overline{W}_1(\alpha',\beta') \quad , \quad \lim_{P\equiv p'} W_2(\xi,\eta,\zeta) = \overline{W}_2(\alpha',\beta') \, , \ldots ,$$

se il punto P è nell'interno del campo finito S, e

$$\lim_{P\equiv p'} W_1(\xi,\eta,\zeta) = \overline{\overline{W}}_1(\alpha',\beta') \quad , \quad \lim_{P\equiv p'} W_2(\xi,\eta,\zeta) = \overline{\overline{W}}_2(\alpha',\beta') \, , \ldots ,$$

se P è nell'esterno del campo infinito S', a causa delle note formole di discontinuità dei pseudo-doppî strati attraverso σ, si potrà scrivere:

$$(8)\quad \begin{cases} \overline{W}_1(\alpha',\beta') - \overline{\overline{W}}_1(\alpha',\beta') = 2u(\alpha',\beta'), \\ \overline{W}_2(\alpha',\beta') - \overline{\overline{W}}_2(\alpha',\beta') = 2v(\alpha',\beta'), \\ \overline{W}_3(\alpha',\beta') - \overline{\overline{W}}_3(\alpha',\beta') = 2w(\alpha',\beta'). \end{cases}$$

Ma, per l'ipotesi ammessa, le funzioni W_1, W_2 e W_3 coincidono con le funzioni u_1, v_1 e w_1 nel campo S e con le funzioni u_2, v_2 e w_2 nel campo S'; quindi, sul contorno σ, saranno:

$$\overline{W}_1(\alpha', \beta') = u_1(\alpha', \beta') \ , \ \overline{W}_2(\alpha', \beta') = v_1(\alpha', \beta') \ , \ \overline{W}_3(\alpha', \beta') = w_1(\alpha', \beta') \, ,$$

dalla parte di S, e:

$$\overline{\overline{W}}_1(\alpha', \beta') = u_2(\alpha', \beta') \ , \ \overline{\overline{W}}_2(\alpha', \beta') = v_2(\alpha', \beta') \ , \ \overline{\overline{W}}_3(\alpha', \beta') = w_2(\alpha', \beta') \, ,$$

dalla parte di S'.

Pertanto, avuto riguardo alle (8), si potrà pure scrivere:

$$u_1(\alpha', \beta') - u_2(\alpha', \beta') = 2u(\alpha', \beta') \, ,$$
$$v_1(\alpha', \beta') - v_2(\alpha', \beta') = 2v(\alpha', \beta') \, ,$$
$$w_1(\alpha', \beta') - w_2(\alpha', \beta') = 2w(\alpha', \beta') \, ;$$

ovvero, per le (6) e (7):

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} u(\alpha', \beta') &= \frac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma u' \ (\alpha, \beta ; \alpha', \beta') \cdot \frac{1}{2} (\overline{\overline{V}}_1 - \overline{V}_1) \, d\sigma \, , \\ v(\alpha', \beta') &= \frac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma u'' \ (\alpha, \beta ; \alpha', \beta') \cdot \frac{1}{2} (\overline{\overline{V}}_1 - \overline{V}_1) \, d\sigma \, , \\ w(\alpha', \beta') &= \frac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma u''' (\alpha, \beta ; \alpha', \beta') \cdot \frac{1}{2} (\overline{\overline{V}}_1 - \overline{V}_1) \, d\sigma \, . \end{aligned} \right.$$

Dal confronto delle equazioni (2) con le equazioni (9) risulta che il sistema di equazioni integrali di 1ª specie (2) ammette la soluzione:

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} &\varphi(\alpha, \beta) = \frac{1}{2} (\overline{\overline{V}}_1 - \overline{V}_1) \ , \quad \psi(\alpha, \beta) = \frac{1}{2} (\overline{\overline{V}}_2 - \overline{V}_2) \, , \\ &\chi(\alpha, \beta) = \frac{1}{2} (\overline{\overline{V}}_3 - \overline{V}_3) \, . \end{aligned} \right.$$

Vale a dire: se si sanno trasformare i pseudo-doppî strati elastici (5) nei semplici strati elastici (6) e (7), rispettivamente nel campo finito S e nel campo infinito S', di guisa che si possano considerare note le funzioni $\overline{V}_1$, $\overline{V}_2$, $\overline{V}_3$ e $\overline{\overline{V}}_1$, $\overline{\overline{V}}_2$, $\overline{\overline{V}}_3$, allora si ottiene, mediante le formole (10), una soluzione del sistema di equazioni integrali di 1ª specie (2), e perciò si possono costruire i semplici strati elastici (1) che risolvono il problema enunciato in principio.

E qui possiamo aggiungere il seguente teorema di unicità.

Tutte le volte che un sistema di equazioni integrali di 1ª specie (2) ammette una soluzione, essa è unica; o, in altre parole, *il sistema dei nuclei* $u', v', w', u'', \ldots, u''', \ldots$ *che entrano nelle equazioni* (2) *è un sistema chiuso.*

Supponiamo, infatti, che per $u = v = w = 0$, le equazioni (2) ammettano una soluzione, finita e continua nei punti di σ che chiameremo $\varphi_1, \psi_1, \chi_1$. Se costruiamo gli strati elastici corrispondenti, aventi cioè per densità le funzioni φ_1, ψ_1 e χ_1, essi avranno valori nulli in superficie, e quindi saranno nulli tanto in S quanto in S'. Segue che anche le corrispondenti pseudo-tensioni sono nulle, e perciò le formole di discontinuità delle pseudo-tensioni portano alle condizioni $\varphi_1 = \psi_1 = \chi_1 = 0$, che dimostrano l'unicità della soluzione del sistema (2) già trovata.

Pertanto il problema di determinare tre strati elastici i quali sul contorno σ assumano i valori $u(\alpha, \beta)$, $v(\alpha, \beta)$ e $w(\alpha, \beta)$ dipende dalla risoluzione di un sistema di equazioni integrali di 1ª specie, la quale, a sua volta, dipende dalla trasformazione di un sistema di pseudo-doppî strati elastici in strati elastici equivalenti, sia nel campo S sia nel campo S'.

E riassumendo il risultato di questa prima Nota, possiamo affermare che: *la condizione necessaria e sufficiente per l'esistenza di un sistema di semplici strati elastici i quali, nei punti del contorno* σ, *coincidano con tre funzioni finite e continue* $u(\alpha, \beta)$, $v(\alpha, \beta)$, $w(\alpha, \beta)$ *date ad arbitrio, è che i pseudo-doppî strati elastici costruiti con le densità* u, v *e* w *si possano trasformare in semplici strati elastici equivalenti, tanto nel campo finito* S *quanto nel campo infinito* S'.

Meccanica. — *Sui moti stazionarii nel caso della Kowalevsky.* Nota della sig^na^. Clelia Silvestri, presentata dal Socio T. Levi-Civita.

Colla presente Nota [continuazione e fine di altra apparsa sotto lo stesso titolo il 3 novembre u. s.] esaurirò l'indagine concernente la stabilità dei moti stazionarî di un solido nel caso della Kowalevsky, esaminando il terzo tipo già designato con b). Si tratta delle ∞^2 soluzioni, specificamente provenienti (secondo la regola di Levi-Civita) dall'integrale della Kowalewsky.

1. Converrà per questa discussione far uso delle equazioni di Eulero. Scegliendo opportunamente l'unità di tempo e dando alle lettere il significato solito, si ha complessivamente il sistema:

$$(K)\quad \begin{cases} (1) & 2\dot{p} = qr \quad, 2\dot{q} = -(rp + \gamma_3) \;, \; \dot{r} = \gamma_2 \,, \\ (2) & \dot{\gamma}_1 = \gamma_2 r - \gamma_3 q \;, \; \dot{\gamma}_2 = \gamma_3 p - \gamma_1 r \quad, \; \dot{\gamma}_3 = \gamma_1 q - \gamma_2 p \end{cases}$$

$\left(\text{sostituendo il punto sopra le lettere il simbolo operativo } \frac{d}{dt}\right)$ che ammette, oltre all'identità geometrica $\gamma_1^2+\gamma_2^2+\gamma_3^2=1$, gli integrali

$$H = p^2 + q^2 + \tfrac{1}{2} r^2 - \gamma_1 = h \qquad \text{(delle forze vive)} \tag{3}$$

$$2(\gamma_1 p + \gamma_2 q) + \gamma_3 r = c \qquad \text{(delle aree)} \tag{4}$$

$$\{(p+iq)^2+\gamma_1+i\gamma_2\}\{(p-iq)^2+\gamma_1-i\gamma_2\} = \mu^4 \quad \text{(della Kowalevsky)}, \tag{5}$$

h, c, μ^4 designando costanti delle quali l'ultima essenzialmente positiva.

2. La condizione di stazionarietà dei moti che provengono da quest'ultimo integrale [(5)], può porsi sotto la forma:

$$\delta H + \lambda_1 \delta F + \lambda_2 \delta(\gamma_1^2+\gamma_2^2+\gamma_3^2) = 0 \tag{6}$$

(λ_1 e λ_2 moltiplicatori arbitrarii),

F essendo l'integrale (5). Affinchè questa condizione sia soddisfatta occorre intanto che si annulli il coefficiente di δr, il che dà:

$$r = 0.$$

Dalla ispezione delle (K), e precisamente da $\dot{r} = \gamma_2$, risulta allora

$$\gamma_2 = 0,$$

dopo di che la $\dot{\gamma}_2 = \gamma_3 p - \gamma_1 r$ mostra che deve annullarsi il prodotto $\gamma_3 p = 0$. Posso prescindere dall'ipotesi $\gamma_3 = 0$. Essa implica infatti $\gamma_1 = \pm 1$, $q = 0$ e riporta a rotazioni uniformi attorno alla verticale, diretta nel corpo secondo l'asse baricentrico Ox. Già ho discriminato, nella Nota precedente, le condizioni di stabilità di queste rotazioni. Riterrò dunque $\gamma_3 \neq 0$, e quindi $p = 0$, assieme ad $r = 0$, $\gamma_2 = 0$. Si tratta manifestamente di rotazioni del solido attorno all'asse delle $y (p = r = 0)$ diretto orizzontalmente $(\gamma_2 = 0)$. In tale movimento esso si comporta come un pendolo composto [1].

Indicando con u una conveniente funzione ellittica del tempo, i valori di γ_1, γ_3, q corrispondenti ad una di queste soluzioni $\Sigma (r = p = \gamma_2 = 0)$ sono rispettivamente

$$\cos u \quad , \quad \operatorname{sen} u \quad , \quad \dot{u}.$$

2. Ciò premesso, poniamo

$$\gamma_1' = \gamma_1 - \cos u \quad , \quad \gamma'_3 = \gamma_4 - \operatorname{sen} u \quad , \quad q' = q - \dot{u}.$$

Per una soluzione generica [dell'originario sistema (K)] prossima alla Σ

[1] Cfr. Levi-Civita, *Sui moti stazionarii di un corpo rigido nel caso della Kowalevsky*, in questi Rendiconti, vol. X, anno 1901.

saranno da trattarsi come quantità di prim'ordine p, r, γ_2, nonchè γ_1', γ_3', q'.
Riducendo in conformità le (K) abbiamo:

$$
\text{(I)} \qquad \begin{cases} \dot{p} = \frac{1}{2}\dot{u}r, \\ \dot{r} = \gamma_2, \\ \dot{\gamma}_2 = p \operatorname{sen} u - r \cos u; \end{cases}
$$

$$
\text{(II)} \qquad \begin{cases} \dot{q}' = -\frac{1}{2}\gamma_3' \\ \dot{\gamma}_1' = -q' \operatorname{sen} u - \dot{u}\gamma_3' \\ \dot{\gamma}_3' = q' \cos u + \dot{u}\gamma_1'. \end{cases}
$$

Come si vede il sistema (I) contiene soltanto p, r, γ_2; il sistema (II) q', γ_1', γ_3'.

4. Gli integrali delle (K) dànno luogo ad altrettanti integrali di (I), (II). Più precisamente, ove si imaginino sviluppati i primi membri delle (3), (4), (5) per p, r, γ_2, $q' = q - \dot{u}$, $\gamma_1' = \gamma_1 - \cos u$, $\gamma_3' = \gamma_3 - \operatorname{sen} u$, la parte di ordine zero risulterà di per sè costante (in quanto corrisponde alla soluzione Σ). Il complesso dei termini successivi d'ordine minimo [sarà in generale il *primo*, meno che per H in cui, previe opportune riduzioni, i termini di prim'ordine scompariscono, attesa la stazionarietà] fornirà gli annunciati integrali.

Si troverà così, per quanto attiene alla Σ,

$$
(3') \qquad \dot{u}^2 - \cos u = h
$$

dall'integrale delle forze vive; $c = 0$ dall'integrale delle aree;

$$
(-\dot{u}^2 + \cos u)^2 = \mu^4
$$

dall'integrale della Kowalewsky. La quantità in parentesi è h talchè si ha la relazione numerica

$$
h^2 = \mu^4 .
$$

Prima di passare ai termini d'ordine immediatamente superiore, sarà opportuno distinguere i due casi:

b_1) $\qquad h$ negativo $(= -\mu^2)$;

b_2) $\qquad h$ positivo $(= \mu^2)$;

ed introdurre un parametro ausiliario ε che consente di sostituire all'integrale (5) le due relazioni, complessivamente equivalenti,

$$
(5') \qquad \gamma_1 = \mu^2 \cos \varepsilon - p^2 + q^2 ,
$$

$$
(5'') \qquad \gamma_2 = \mu^2 \operatorname{sen} \varepsilon - 2pq .
$$

In virtù delle (5′) e (3′) il valore che compete ad ε sopra la Σ è: o per $h = -\mu^2$; π per $h = \mu^2$.

Nel fare lo sviluppo potranno pertanto trattarsi come quantità di primo ordine ε nel caso b_1); $\pi - \varepsilon$ nel caso b_2).

L'integrale delle forze vive, tenendo conto della (5′), può essere scritto:

$$2p^2 + \tfrac{1}{2}r^2 - \mu^2 \cos\varepsilon = \text{cost},$$

da cui, limitando lo sviluppo del coseno alla parte di secondo ordine,

$$(3'') \qquad 2p^2 + \tfrac{1}{2}r^2 + \tfrac{1}{2}\mu^2\varepsilon^2 = \text{cost} \qquad \textit{nel caso } b_1)$$

$$(3''') \qquad 2p^2 + \tfrac{1}{2}r^2 - \tfrac{1}{2}\mu^2(\pi - \varepsilon)^2 = \text{cost} \qquad \textit{nel caso } b_2).$$

Si ha poi, dall'integrale delle aree,

$$(4') \qquad 2\{\cos u \;\; p + \dot{u}\gamma_2\} + \operatorname{sen} u \,.\, r = c,$$

e da quello della Kowalevsky

$$(5''') \qquad \gamma_1' - 2\,\dot{u}\,q' = 0.$$

Si noti che ho qui attribuito il valore zero alla costante del secondo membro, perchè la stabilità della Σ, che è stazionaria, di fronte all'integrale (5) (della Kowalevsky) va indagata colla stessa relatività, cioè nell'àmbito delle soluzioni, per cui la costante μ^4 dell'integrale (5) conserva il medesimo valore.

Ove si tratti alla stessa stregua l'identità geometrica $\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2 = 1$ se ne desume l'ulteriore integrale lineare

$$\cos u \cdot \gamma_1' + \operatorname{sen} u \,.\, \gamma_3' = 0.$$

5. Mercè quest'ultimo e la (5″) il sistema (II) risulta immediatamente integrabile. Infatti alla seconda e terza equazione di tale sistema si possono imaginare sostituite le relazioni in termini finiti testè ricordate; o, più simmetricamente, ponendo $q' = k \operatorname{sen} u$,

$$(8) \qquad \gamma_1' = 2k\dot{u} \operatorname{sen} u \quad , \quad \gamma_3' = -2k\dot{u}\cos u.$$

Resta da determinare k, al che provvede la prima delle (II), $\dot{q}' = -\frac{1}{2}\gamma_3'$. Sostituendovi per q' e γ_3', $k \operatorname{sen} u$ e $-2k\dot{u}\cos u$, si trova $\dot{k} = 0$ ossia $k = \text{cost}$.

Dopo ciò è manifesto che q', γ_1', γ_3' risultano funzioni periodiche di t, al pari di $\dot{u}$, $\cos u$, $\operatorname{sen} u$. Ne consegue che, *nei riguardi degli argomenti* q, γ_1, γ_3 *la* Σ *si comporta sempre con stabilità.*

6. Il carattere discriminante (della complessiva stabilità della Σ) si riporta perciò esclusivamente agli altri tre argomenti p, r, γ_2. Di quest'ultimo si può, anzi, senz'altro affermare che si mantiene sempre prossimo a

zero, attesa l'identità $\gamma_1^2 + \gamma_2^2 + \gamma_3^2 = 1$ ed il già riconosciuto comportamento di γ_1, γ_3. Comunque il nostro còmpito è ora di discutere la stabilità della soluzione $p = r = \gamma_2 = 0$ del sistema (I).

Nel caso b_1), la (3') ci assicura senz'altro che si ha stabilità: anche il parametro ausiliario ε partecipa di tale carattere.

Nel case b_2), giova incominciare col trasformare il sistema (I), sostituendovi all'incognita γ_2

$$\eta = \pi - \varepsilon, \tag{9}$$

legata ad essa dalla (5''), e, al pari di essa, nulla sopra la Σ.

Siccome, derivando materialmente le (5'), (5'') con riferimento alle (K), si ha

$$\mu^2 \operatorname{sen} \varepsilon (\dot\varepsilon + r) = 0,$$

$$\mu^2 \cos \varepsilon (\dot\varepsilon + r) = 0,$$

segue $\dot\varepsilon + r = 0$ ossia, per la (9), $\dot\eta = r$. D'altra parte la (5''), limitandone il secondo membro alla parte di primo ordine, dà γ_2 sotto la forma $\mu^2\eta - 2\dot u p$. Il sistema (I) diventa così:

$$\text{(I')} \quad \begin{cases} 2\dot p = \dot u r \\ \dot r = \mu^2\eta - 2\dot u p \\ \dot\eta = r. \end{cases}$$

I due integrali (3''') e (4') [spettanti nel caso in esame al sistema (I)] divengono in conformità

$$2p^2 + \tfrac{1}{2} r^2 - \tfrac{1}{2} \mu^2\eta^2 = \text{cost}, \tag{10}$$

e

$$-2(\mu^2 + \dot u^2) p + 2\mu^2 \dot u \eta + \operatorname{sen} u \,.\, r = c: \tag{11}$$

il coefficiente di p ha assunto l'espressione ora scritta in virtù della identità $\cos u = \dot u^2 + \mu^2$.

Dobbiamo riferirci alla soluzione $p = r = \eta = 0$. Riconosceremo che essa è instabile, anche limitando il confronto alla categoria ∞^2 di soluzioni per cui si annulla c.

7. Ritenendo infatti p definita da:

$$2p = \frac{2\mu^2 \dot u \eta + \operatorname{sen} u \,.\, r}{\mu^2 + \dot u^2}, \tag{11}$$

il sistema lineare (I') si riduce al tipo

$$\text{(I'')} \quad \begin{cases} \dot r = a_{11} r + a_{12} \eta \\ \dot\eta = a_{21} r + a_{22} \eta, \end{cases}$$

i coefficienti

$$(12) \quad a_{11} = -\frac{\dot{u}\,\mathrm{sen}\,u}{\mu^2 + \dot{u}^2}\ ,\ a_{12} = \mu^2 - \frac{2\,\mu^2\,\dot{u}^2}{\mu^2 + \dot{u}^2}\ ,\ a_{21} = 1\ ,\ a_{22} = 0$$

essendo funzioni periodiche del tempo t (regolari per tutti i valori reali).

L'integrale quadratico (10) ridotto a mezzo della (11) assume l'aspetto

$$\mathrm{A}\,r^2 + 2\,\mathrm{B}\,r\,\eta + \mathrm{C}\,\eta^2 = \mathrm{cost}$$

essendosi posto per brevità

$$\mathrm{A} = \tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2}\frac{\mathrm{sen}\,u}{(\mu^2 + \dot{u}^2)^2} = \tfrac{1}{2}\left\{1 + \frac{\mathrm{sen}\,u}{(\mu^2 + \dot{u}^2)^2}\right\},$$

$$\mathrm{B} = \frac{\mu^2\,\dot{u}\,\mathrm{sen}\,u}{(\mu^2 + \dot{u}^2)^2},$$

$$\mathrm{C} = -\tfrac{1}{2}\,\mu^2 + \frac{2\,\mu^4\,\dot{u}^2}{(\mu^2 + \dot{u}^2)^2} = -\tfrac{1}{2}\,\mu^2\,\frac{(\mu^2 + \dot{u}^2)^2}{(\mu^2 - \dot{u}^2)^2}\,.$$

Il relativo discriminante

$$\mathrm{D} = \mathrm{AC} - \mathrm{B}^2$$

risulta, come apparisce dalle (13) essenzialmente negativo. Inoltre A non si annulla mai ed il rapporto

$$\frac{\sqrt{-\mathrm{D}}}{\mathrm{A}}\,a_{21}$$

conserva sempre il medesimo segno. In queste condizioni — ha dimostrato recentemente il prof. Levi-Civita [1] — la soluzione $r = \eta = 0$ di (I″) è certamente instabile.

Concludiamo pertanto che *le soluzioni stazionarie provenienti dall'integrale della Kowalevsky sono stabili nel caso* b_1) [*oscillazioni pendolari*], *instabili nel caso* b_2) [*rotazioni complete attorno all'asse* Oy *diretto orizzontalmente*]

Ciò è perfettamente conforme a quanto aveva asserito il Levi-Civita nella sua ricerca [2], argomentandolo dal fatto (insufficiente) che l'espressione ridotta dell'energia corrisponde ad una forma indefinita: se ne ha ora rigorosa conferma.

[1] *Sur les systèmes linéaires à deux inconnues admettant une intégrale quadratique*, tuttora in corso di stampa negli Annaes da Academia Politechnica do Porto, vol. VIII.

[2] Loc cit., pag. 344

Matematica. — *Sulle equazioni integrali.* Nota di JOSEPH PÉRÈS, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Geologia. — *Il Gothlandiano in Sardegna.* Nota dell'ingegnere MICHELE TARICCO, presentata dal Socio C. F. PARONA.

Le due Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *L'errore di ortogonalità nella scrittura di moti periodici.* Nota del dott. GIUSEPPE GIANFRANCESCHI, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Ogni volta che si vuole studiare graficamente un moto oscillatorio qualsiasi, si suol ricorrere allo sviluppo del moto in una curva sinusoidale, combinando il moto oscillatorio del punto che si considera con un moto traslatorio in direzione normale a quella dell'oscillazione.

Se la curva che così si ottiene deve essere sottoposta ad analisi interessa di sapere se nella transcrizione siano stati introdotti errori che abbiano potuto modificare i risultati. La difficoltà pratica, che si riscontra in qualsiasi caso di scrittura di curve tali, è la perfetta ortogonalità della direzione del movimento traslatorio con quello dell'oscillazione.

Si può asserire che praticamente le due direzioni non saranno mai esattamente ad angolo retto. A seconda dei casi, si potrà apprezzare un errore più o meno grande. Importa di sapere quale influenza nella curva che si ottiene porterà l'errore che si è commesso, o più praticamente, l'errore probabile che si è apprezzato.

Considero il caso più semplice: quello di un moto perfettamente sinusoidale. Qualunque altro caso più complesso si può ridurre a questo sviluppando la curva periodica in una serie di Fourier e considerando separatamente ciascun termine come un moto sinusoidale semplice.

Poniamo il moto oscillatorio sull'asse della y e il traslatorio su quello della x. Allora i due movimenti ci sono rappresentati dal sistema:

$$(1) \qquad \begin{cases} y = a \operatorname{sen} \dfrac{2\pi t}{\mathrm{T}} \\ x = vt\,. \end{cases}$$

Se y è ortogonale ad x gli spostamenti dovuti al moto oscillatorio non daranno nessuna proiezione sopra x.

Allora, dal sistema (1), eliminando il tempo, si ricava l'equazione della sinusoide:

$$y = a \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{vT} . \tag{2}$$

Immaginiamo, invece, che il moto oscillatorio si compia sopra un asse y' che formi con y un piccolo angolo α (fig 1). Allora, mentre il punto che oscilla su y' compie la sua escursione da P a P' intorno alla posizione di equilibrio che supponiamo in O, la proiezione di questa elongazione non è più zero, ma è eguale a PP'cos $(90-\alpha)$, ossia a $2a \operatorname{sen} \alpha$.

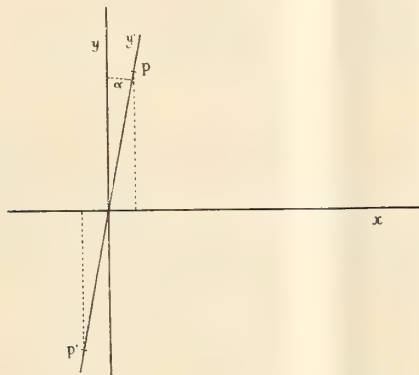



Fig. 1.

E quindi il cammino lungo x viene diminuito mentre il punto va da P verso P', ed accresciuto quando il punto stesso va da P' verso P, di una grandezza $2a \operatorname{sen} \alpha$. Questo ritardo e questo accrescimento poi si compiono con legge sinusoidale con lo stesso periodo e con la stessa fase del moto oscillatorio lungo y' e con una ampiezza massima $a \operatorname{sen} \alpha$.

Così il moto secondo x è dato da:

$$x = vt + a \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \frac{2\pi t}{T} . \tag{3}$$

Per l'asse y il moto non sarà altro se non la proiezione di quello che si compie su y, e quindi un moto oscillatorio dello stesso periodo e fase di quello ma d'ampiezza $a' = a \cos \alpha$.

Allora il sistema (1) si modifica, nel caso nostro, così:

$$\begin{cases} y = a' \operatorname{sen} \dfrac{2\pi t}{T} \\ x = vt + a \operatorname{sen} \alpha \operatorname{sen} \dfrac{2\pi t}{T} . \end{cases} \tag{4}$$

Per eliminare la t fra queste equazioni, e per ottenere la equazione della curva risultante, possiamo operare così:

Introduciamo nella 2ª delle (4) il valore di y ricavato dalla 1ª. Avremo, ricordando che $a = \frac{a'}{\cos . \alpha}$,

$$x = vt + y \operatorname{tg} \alpha ,$$

e quindi

$$t = \frac{x - y \operatorname{tg} \alpha}{v} .$$

Sostituendo questo valore nella prima, si avrà

$$y = a' \operatorname{sen} \frac{2\pi}{vT} (x - y \operatorname{tg} \alpha) . \tag{5}$$

Questa è già l'equazione della curva. Ma possiamo porla sotto una forma più atta. Osserviamo che, poichè α è piccolissimo, possiamo a $\operatorname{tg} \alpha$ sostituire l'arco α; solo dobbiamo ricordare, d'ora in poi, che α non potrà essere misurato in gradi, ma sibbene in archi. Allora avremo:

$$y = a' \operatorname{sen} \frac{2\pi}{vT} (x - \alpha y)$$

e, sviluppando,

$$y = a' \left(\operatorname{sen} \frac{2\pi x}{vT} \cos \frac{2\pi \alpha y}{vT} - \cos \frac{2\pi x}{vT} \operatorname{sen} \frac{2\pi \alpha y}{vT} \right) ;$$

e ponendo

$$\cos \frac{2\pi \alpha y}{vT} = 1 \quad ; \quad \operatorname{sen} \frac{2\pi \alpha y}{vT} = \alpha y ,$$

si otterrà

$$y = a' \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{vT} - \alpha y \cos \frac{2\pi x}{vT} ,$$

da cui, infine,

$$y = a' \frac{\operatorname{sen} \frac{2\pi x}{vT}}{1 + \alpha \cos \frac{2\pi x}{vT}} .$$

Per lo studio della curva ci importa ora di sviluppar questa funzione in serie di Fourier.

Scriviamo perciò semplicemente

$$y = \frac{\operatorname{sen} \xi}{1 + \alpha \cos \xi} .$$

I coefficienti della serie di Fourier sono, in generale, della forma

$$a_m = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\varphi(\xi)\,\mathrm{sen}\,m\xi\,d\xi$$

$$b_m = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\varphi(\xi)\cos m\xi\,d\xi\,.$$

Nel caso nostro saranno dunque:

$$a_m = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\frac{\mathrm{sen}\,\xi}{1+\alpha\cos\xi}\,\mathrm{sen}\,m\xi\,d\xi$$

$$b_m = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi}\frac{\mathrm{sen}\,\xi}{1+\alpha\cos\xi}\cos m\xi\,d\xi\,.$$

Si tratta di eseguire queste integrazioni.

Cominciano da a_m. Poniamo

$$J = \int_{-\pi}^{\pi}\frac{\mathrm{sen}\,\xi}{1+\alpha\cos\xi}\,\mathrm{sen}\,m\xi\,d\xi\,.$$

Tenendo conto della piccolezza di α, avremo

$$J = \int_{-\pi}^{\pi}\mathrm{sen}\,\xi\,(1-\alpha\cos\xi)\,\mathrm{sen}\,m\xi\,d\xi\,,$$

e, separando

$$J = \int_{-\pi}^{\pi}\mathrm{sen}\,\xi\,\mathrm{sen}\,m\xi\,d\xi - \alpha\int_{-\pi}^{\pi}\mathrm{sen}\,\xi\cos\xi\,\mathrm{sen}\,m\xi\,d\xi$$

e poichè

$$\mathrm{sen}\,\xi\cos\xi = \frac{1}{2}\,\mathrm{sen}\,2\xi\,,$$

sarà

$$J = \int_{-\pi}^{\pi}\mathrm{sen}\,\xi\,\mathrm{sen}\,m\xi\,d\xi - \frac{\alpha}{2}\int_{-\pi}^{\pi}\mathrm{sen}\,2\xi\,\mathrm{sen}\,m\xi\,d\xi\,.$$

Poniamo $J_1 = \int_{-\pi}^{\pi}\mathrm{sen}\,\xi\,\mathrm{sen}\,m\xi\,d\xi$ e $J_2 = \int_{-\pi}^{\pi}\mathrm{sen}\,2\xi\,m\xi\,d\xi$; questi due integrali sono della forma

$$\int_{-\pi}^{\pi}\mathrm{sen}\,n\xi\,\mathrm{sen}\,m\xi\,d\xi$$

e, quindi, ben noti.

Si sa che in questi integrali si ha sempre per risultato zero, ogni volta che $n \neq m$, e si ha invece π quando $n = m$.

Nel caso nostro, per $m = 1$ si annullerà l'integrale J_2, e il primo integrale J_1 sarà $= \pi$; per $m = 2$, J_1 sarà nullo ed $J_2 = \pi$; per $m > 2$, saranno sempre nulli tanto J_1 quanto J_2.

Allora, per i coefficienti a_m, avremo

$$a_1 = \quad 1$$

$$a_2 = -\frac{\alpha}{2}$$

$$a_3 = \quad a_4 = \cdots = a_m = \cdots = 0.$$

Se ripetiamo considerazioni analoghe per i coefficienti b, gli integrali J_1 ed J_2 che vi compariscono sono della forma

$$\int_{-\pi}^{\pi} \operatorname{sen} n\xi \cos m\xi \, d\xi ,$$

e quindi sono tutti nulli; dunque

$$b_1 = b_2 = \cdots = b_m = \cdots = 0.$$

Allora lo sviluppo in una serie di Fourier della forma

$$\begin{aligned} y = a_0 + a_1 \operatorname{sen} \xi + a_2 \operatorname{sen} 2\xi + \cdots \\ + b_1 \cos \xi + b_2 \cos 2\xi + \cdots \end{aligned}$$

nel caso nostro si riduce a

$$y = a_0 + \operatorname{sen} \xi - \frac{\alpha}{2} \operatorname{sen} 2\xi . \tag{7}$$

Sappiamo, poi, che a_0 si può render nullo scegliendo opportunamente l'asse delle ξ e precisamente nel modo in cui lo abbiamo supposto per x nel nostro problema.

Se dunque torniamo a dare a ξ la forma che aveva e torniamo a porre il coefficiente a', avremo

$$y = a' \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{v\mathrm{T}} - \frac{\alpha}{2} a' \operatorname{sen} 2 \frac{2\pi x}{v\mathrm{T}} . \tag{8}$$

Questa formula ci dice che l'errore di ortogonalità, che si è supposto esistere, ha fatto sì che, invece di avere una sinusoide data da

$$y = a \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{v\mathrm{T}}$$

si ha una curva periodica data dalla (8), in cui l'ampiezza massima a si

è ridotta ad $a' = a \cos \alpha$, e alla oscillazione fondamentale si è aggiunto il 2° armonico con un'ampiezza ridotta ad $a' \frac{\alpha}{2}$.

I punti nodali di ordine pari di questo armonico coincideranno sempre coi punti nodali della curva fondamentale.

Di più, nel tratto fra 0 e $\frac{\lambda}{4}$, essendo λ la lunghezza d'onda della curva fondamentale, gli spostamenti dovuti alle due curve sono di segno opposto. L'andamento è dunque quello rappresentato nella figura 2. Se l'angolo delle due direzioni y' ed x, invece di essere dato da $90 - \alpha$, fosse $90 + \alpha$, il secondo armonico sarebbe in concordanza di fase col fondamentale.

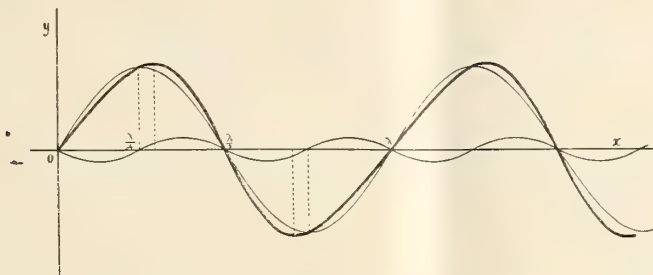



FIG 2.

Nella curva risultante i punti di massimo e di minimo non corrispondono più ai valori $x = \frac{\lambda}{4}, \frac{3\lambda}{4}$ ecc. ma sono ravvicinati da una parte e dall'altra ai valori $x = \frac{\lambda}{2} = \frac{3\lambda}{2}$ ecc. nel caso di α negativo.

La curva ha dunque l'aspetto di una sinusoide adagiata nel senso istesso della inclinazione dell'asse y'.

Quando dunque si tratta di un semplice moto sinusoidale, sarà facile riscontrare sulla curva ottenuta l'esattezza della ortogonalità dei movimenti. Basterà misurare nella direzione della x la distanza fra un massimo e il minimo successivo.

Questa distanza nella sinusoide perfetta è data da $\frac{\lambda}{2}$, nel caso presente invece è $\frac{\lambda}{2} \pm 2a \operatorname{sen} \alpha$.

Per formarsi un'idea dell'entità dell'errore supponiamo $\alpha = 1°$. Allora l'ampiezza del secondo armonico che si introduce sarà $\frac{\alpha}{2} a'$, e, prendendo,

invece di a' il valore di a che ne differisce di pochissimo, e calcolando α sul cerchio di raggio a quell'ampiezza diventa $\frac{2.3,14}{2.360}a$, ossia $0,0087a$.

Per l'errore di 1° si ha dunque un secondo armonico che è circa un centesimo dell'ampiezza principale.

Ora, un errore di 1° è ancora troppo visibile, e generalmente il valore di α non supera il $^1/_2$ grado, anche se soltanto ad occhio se ne apprezza l'ortogonalità; quindi possiamo dire che l'ampiezza dell'armonico che si introduce non supera il mezzo centesimo dell'ampiezza principale.

Tutto questo che si è detto si può estendere facilmente al caso in cui non si parta da un moto oscillatorio semplice, ma bensì da un moto periodico qualsiasi.

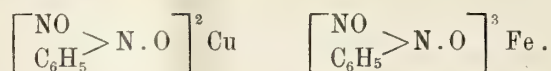
Infatti, quel moto potrà sempre svilupparsi in una serie di Fourier.

Ognuno dei termini di questa serie rappresenta un moto sinusoidale semplice, e quindi per ognuno può ripetersi il procedimento fatto, ed ognuno introdurrà un nuovo armonico che sarà la propria ottava.

E se nel moto esistessero tutti gli armonici, l'introduzione degli armonici dovuti all'errore di ortogonalità si esplicherebbe soltanto in una modificazione delle ampiezze in tutti gli armonici pari.

Chimica. — *L'impiego del Cupferron nell'analisi quantitativa* (¹). Nota di I. Bellucci e L. Grassi, presentata dal Socio E. Paternò.

Due o tre anni fà, Baudisch (²) ha introdotto nell'analisi quantitativa minerale l'uso della nitroso-fenil-idrossilammina $C_6H_5 . (NO) . N . OH$, i cui sali di rame e ferrico,

$$\left[\begin{matrix} NO \\ C_6H_5 \end{matrix} > N . O \right]^2 Cu \qquad \left[\begin{matrix} NO \\ C_6H_5 \end{matrix} > N . O \right]^3 Fe .$$

sono completamente insolubili in ambiente acido e si prestano perciò, dopo calcinazione, ad una rapida ed esatta determinazione ponderale di questi due metalli in presenza di un gran numero di altri che in tali condizioni non generano precipitati con la base suddetta.

In luogo della nitrosofenilidrossilammina libera, Baudisch, per ragioni di stabilità ha però consigliato l'impiego del relativo sale di ammonio $C_6H_5 . (NO) . N . ONH^4$, al quale ha assegnato il nome di « cupferron » fornendo indicazioni precise per una rapida preparazione di tale reattivo (³)

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(²) Chemik. Zeitung, *33*, 1298 (1909).

(³) Chemik. Zeitung, *35*, 913 (1911).

che, del resto, viene oggi posto in commercio dalle principali case di prodotti chimici.

Dopo la prime e limitate esperienze quantitative compiute dallo stesso Baudisch (loc. cit.), sono sorti ben presto altri chimici [1] ad occuparsi di tale singolare reattivo, sperimentandone l'efficacia in svariate separazioni del rame e del ferro.

Così è rimasto assodato che in ambiente acido (per HCl, H^2SO^4, acido acetico) non sono soltanto il rame ed il ferro-ferrico che vengono precipitati dal cupferron, ma sibbene, per quello che finora si conosce, anche l'argento, il piombo (Baudisch), il mercurio e stagno (Biltz e Hödtke), il bismuto (Fresenius), il titanio e lo zirconio (Schröder). Le separazioni del rame, per mezzo di tale reattivo, vengono perciò molto limitate, specialmente nel campo più interessante dei metalli del gruppo solfidrico: e per quanto siano stati ottenuti ottimi risultati nelle separazioni del rame dal cadmio e dallo zinco (Hanus e Soukup), l'impiego del cupferron non offre in realtà nemmeno in questi ultimi casi uno speciale interesse sovra gli antichi e ben noti metodi di separazione.

Il valore principale del cupferron risiede nelle rapide ed esatte separazioni del ferro dall'alluminio, cromo, manganese, nichel, cobalto, zinco, terre alcaline, nonchè dall'acido fosforico, ottenendosi in tutti questi casi, come hanno largamente provato Biltz e Fresenius, i migliori risultati analitici. È superfluo il soffermarsi a porre in rilievo la grande semplificazione ed il forte risparmio di tempo che si realizzano nel dosaggio del ferro, mercè una semplice precipitazione col cupferron, in tutte le separazioni ora citate, in confronto dei metodi antichi.

Basti solo ricordare la comunissima separazione del ferro dall'alluminio, per la quale Biltz e Hödtke hanno ottenuto col cupferron risultati ottimi in una miscela fatta nelle proporzioni di un atomo di ferro per cinquanta atomi di alluminio: basta rammentare il dosaggio del ferro in presenza del cromo, ovvero di piccole quantità di nichel e cobalto, od anche in presenza di acido fosforico, ecc., per convincersi della grande utilità del nuovo reattivo.

È stato inoltre provato che il sale di ferro della nitroso-fenil-idrossilammina è pochissimo inclinato ad assorbire sali alcalini; basta perciò una sola precipitazione di esso, e non sono necessarie tutte quelle cautele che devono aversi invece nella precipitazione del ferro con l'ammoniaca [2].

[1] Biltz e Hödtke, Zeitschr. f. anorgan., *66*, 426 (1910); Hanus e Soukup, ibid., *68*, 52 (1910); Fresenius, Zeitschr. f. analitische, *50*, 35 (1911); Nissenson, Chemik. Zeitung *34*, 359 (1910); Schröder, Zeit. f. anorgan., *72*, 89 (1911).

[2] Vedi in proposito anche le recentissime osservazioni di Allen e Johnston, Zetschr. f. anorgan. *69*, 116.

Per quanto già molto si sappia intorno all'uso del cupferron, e questo abbia già riservato a sè un largo ed utilissimo campo di azione nelle rapide ed esatte separazioni del ferro sovra indicate, pur tuttavia le conoscenze che oggidì si hanno intorno a tale reattivo non possono, nei riguardi del suo impiego analitico, considerarsi ancora complete.

Schröder (loc. cit.), in una Nota pubblicata nel 1911 « intorno alla preparazione del prussiato giallo allo stato di grande purezza », ha impiegato il cupferron per dosare il ferro nel prussiato stesso, previamente disgregato con ac. solforico concentrato (ottenendo differenze del 0,02-0,01 $^0/_0$ col ferro calcolato), ed ha incidentalmente ricordato che anche il titanio e lo zirconio sono, per mezzo del cupferron, precipitati dalle loro soluzioni acide. A quanto noi conosciamo, lo Schröder non è però più ritornato sovra questa sua ultima osservazione, e null'altro si conosce in proposito all' infuori di questo suo fugace accenno.

Dovendo noi determinare la composizione di alcune leghe di titanio ed alluminio (ottenute riducendo il fluotitanato $TiFl^6K^2$ con eccesso di alluminio), abbiamo voluto sperimentare se la precipitazione del titanio col cupferron si prestasse a separare questo metallo dall'alluminio, evitando così i lunghi e laboriosi metodi che trovansi indicati per la separazione di questi due metalli, tanto più laboriosi, quando, come nel nostro caso, si è in presenza di forti quantità di titanio.

Prima di ogni altro ci è stato naturalmente necessario di stabilire il comportamento del cupferron di fronte ai sali di titanio allo stato isolato. Come riferiamo qui sotto brevemente, noi abbiamo trovato che il cupferron si presta molto bene a dare rapidi ed esatti dosaggi ponderali di titanio, rappresentando con ciò il primo reattivo capace di precipitare immediatamente e quantitativamente il titanio in soluzione acida.

Una soluzione acquosa di cupferron, aggiunta, a temperatura ordinaria, ad una soluzione acida di cloruro o di solfato di titanio, genera subito un precipitato fioccoso, di un bel giallo canario. Se il reattivo si aggiunge in quantità sufficiente, il filtrato si dimostra esente di ogni traccia di titanio (reazione completamente negativa all'acqua ossigenata; per evaporazione e calcinazione non resta alcun residuo). Il precipitato giallo, in capo a due o tre minuti, agitando, si raggruma benissimo e dà un filtrato limpidissimo attraverso un filtro a ceneri note. Una certa quantità di esso, lavato con acqua a temperatura ordinaria, fino a scomparsa di reazione acida, venne spremuto alla pompa e sciolto a caldo in alcool etilico. La soluzione alcoolica concentrata, di colore giallo leggermente verdastro, abbandonò, con lungo riposo a temperatura ordinaria, una fine polvere cristallina, giallo-cetrina, che venne seccata all'aria e poi nel vuoto.

All'analisi dette risultati concordanti con quelli del sale normale di titanio della nitrosofenilidrossilammina $[C_6H_5 . (NO) . N . O]^4 Ti$

	Trovato			Calcolato
	I	II	III	per $[C_6H_5(NO) . N . O]^4 Ti$
Ti	7,94	—	—	8.07
N	—	18.65	18.72	18.84

Questo bellissimo sale di titanio brucia senza difficoltà, lasciando dopo calcinazione un residuo di $Ti O^2$. È inoltre resistente di fronte all'azione dell'acqua, tanto che, riscaldato per breve tempo all'ebollizione in seno a questa, si mantiene inalterato, dimostrando la enorme stabilità che possono tatora assumere, come nel caso attuale, alcuni sali complessi interni.

Vennero fatte determinazioni quantitative adoperando una soluzione di cloruro o di solfato di titanio a titolo noto in $Ti O^2$.

Una una soluzione di cupferron al 6 %, a temperatura ordinaria si aggiunge alla soluzione titanica fino a che si vede formare un precipitato bianco, ben distinguibile dal giallo ed indizio che, essendo precipitato tutto il titanio, comincia a liberarsi dal cupferron la nitrosofenilidrossilammina. La soluzione titanica deve essere notevolmente ma non eccessivamente acida per acido cloridrico o solforico.

Dopo pochi minuti, si raccoglie il precipitato giallo su buon filtro a ceneri note, adagiato su conetto di platino, aiutando verso la fine con leggera aspirazione alla pompa. Il precipitato si stacca molto bene dalle pareti del becker, ed il filtrato passa limpido: un lieve colore azzurrognolo di esso non denota altro che una leggera decomposizione del reattivo in eccesso, rivelabile anche dall'odore di nitrosobenzolo.

Il precipitato si lava ripetutamente con acqua fredda; il filtro, bene spremuto, si toglie dall'imbuto e si pone in stufa ad acqua entro uno spazioso crogiuolo di porcellana a peso noto. Si lascia in stufa almeno per un paio d'ore, e poi si procede con cautela alla combustione del filtro e del precipitato, tenendo in principio coperto il crogiuolo fino a carbonizzazione della sostanza organica.

Si procede poi all'arroventamento del biossido di titanio fino a costanza di peso. Il lieve eccesso di nitrosofenilidrossilammina non procura alcun disturbo durante la combustione del filtro e del precipitato; non è perciò necessario di lavare il precipitato con ammoniaca per asportare il detto eccesso (come è consigliato nel caso del dosaggio del ferro), anche perchè l'ammoniaca esercita azione decomponente sul precipitato. Nei saggi da noi eseguiti vennero ottenuti i seguenti risultati:

TITANIO.

	Dato	Trovato	Differenze
1	0,0079	0,0077	— 0,2 mgr.
2	0,0198	0,0202	+ 0,4 "
3	0,0396	0,0401	+ 0,5 "
4	0,1284	0,1279	— 0,5 "

Come vedesi, i risultati sono molto buoni. Abbiamo già compiuto dosaggi di titanio in presenza di quantità variabili di alluminio, ottenendo ottimi risultati, e ci ripromettiamo di tornare presto a comunicare dettagliatamente intorno a questa separazione che si compie con rapidità incomparabilmente maggiore di quella che si raggiunge usando i metodi finora conosciuti.

Chimica. — *Bupleurol. L'alcool dell'essenza di bupleurum fruticosum.* Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

Scopo della presente ricerca fu di estrarre ed identificare l'alcool e gli altri componenti che accompagnano il β-fellandrene, costituente principale dell'essenza di *Bupleurum fruticosum*. L'estrazione dell'alcool fu dapprima eseguita su l'essenza dei fiori, perchè più ricchi in detto componente; poi sull'essenza di tutta la pianta.

Essenza dei fiori. — L'essenza ottenuta per distillazione in corrente di vapore presentava le costanti:

Ps (13°) = 0,8593; α d (16°) = + 32,09; Nd (16°) = 1,4806.

Is 8,81; I. ac. 22,90; acidità 2,96; alcool libero 2,45; etere 3,10; alcool totale 6,44 %.

Distillata frazionatamente nel vuoto, diede una frazione finale (Ps = 0,9376; α d = + 1,77; Nd = 1,4840), dalla quale, saponificando e distillando in corrente di vapore, si ebbe un residuo (polimero del β-fellandrene) e le frazioni:

	Ps	Nd	α.d
I	?	1,4780	?
II	0,8983	1,4789	+ 9,774
III	0,9155	1,4789	+ 8,362
IV	0,0994	1,4796	+ 5,160

Per la composizione, le due ultime si avvicinano agli alcooli $C_{10}H_{20}O$, ma non fu possibile nei primi tentativi isolarne composti definiti. Perciò, esaurito il materiale proveniente dai fiori, si ricorse alla

Essenza della pianta integrale. — Distillammo frazionatamente nel vuoto kg. 5 di essenza proveniente dalla pianta integrale, foglie, fiori e rami.

Il residuo, cmc. 430, saponificato e distillato frazionatamente in corrente di vapore, diede un residuo semisolido e le segnenti frazioni:

	cmc	α.d	Nd
I	40	+ 12,50	1,4782
II	50	+ 12,00	1,4810
III	45	+ 7 ?	1,4802
IV	35	+ 8,60	1,4791
V	35	+ 8,30	1,4791
VI	25	+ 4,80	1,4770

Le proprietà fisiche, variando irregolarmente, indicano la presenza di parecchi componenti.

I primi tentativi per isolarne composti definiti si fecero coll'*isocianato di fenile*; ma da nessuna frazione si ottenne prodotto cristallino, oltre l'urea.

Coll'*anidride ftalica* non si potè ottenere lo ftalato acido dell'alcool operando sull'alcoolato sodico in soluzione eterea. Migliori risultati diedero i seguenti metodi:

I. Gr 5 della terza frazione si riscaldarono per mezza ora all'ebollizione, con grammi 4 di anidride ftalica. Dopo raffreddata, la massa si sbattè con soluzione diluita di carbonato sodico; si estrasse con etere la soluzione alcalina, che trattata con idrato sodico concentrato a caldo, diede un olio rossastro galleggiante sul liquido.

L'olio, raccolto e saponificato, dopo trattamento in corrente di vapore d'acqua, aveva un gradevole, ma tenue, odore di rose.

L'etere invece estraeva un olio di odore pungente: Ps = 0,8944; α.d = + 13°,00; Nd = 1,4802.

Ripetendo l'operazione su cc. 20 in bagno di lega a 170° gradi, si ha, dal composto ftalico, l'alcool, coi caratteri seguenti: Nd = 1,4443; α.d = + 1°,29.

La parte che si estrae con etere dà invece: Nd = 1,4883; α.d = + 4°,40.

È notevole la diminuzione dell'attività ottica di questa frazione, attività dovuta, è evidente, all'alta temperatura cui l'essenza fu sottoposta; d'altra parte le analisi dell'alcool non furono tali da permetterci di ricavarne una formola.

II. Un più blando metodo di estrazione (separazione degli alcooli tanacetilici) [1] ci dette migliori risultati.

[1] Paolini, Gazzetta Chimica Ital., 1912, pag. 41.

Agimmo comparativamente sopra le frazioni estreme, I e VI.

Gr. 10 della prima frazione, sciolti in gr. 50 di etere di petrolio leggero, si fecero reagire con gr. 2 di sodio in fili, a freddo, per 24 ore.

La reazione poi completammo con leggero riscaldamento della massa per 12 ore.

Dopo altre 12 ore, il tutto si versò in 250 cmc. di etere di petrolio con sospesi gr. 9,5 di anidride ftalica polverizzata e distillata di recente. La massa si riscalda e diventa gelatinosa. Dopo 50 ore si sbatte con 350 cmc. di acqua alcalina per KOH, che porta in soluzione l'etere acido ftalico; e la soluzione alcalina viene liberata dalla parte che non ha reagito, estraendola ripetutamente con etere di petrolio.

La soluzione alcalina acidificata dà una massa oleosa rossastra, meno densa dell'acqua, costituita dall'etere ftalico, il quale non cristallizza neppure dopo lunghissimo tempo. Saponificata, dà un olio, che distillato in corrente di vapore, si presenta quasi incolore, di gradevole odore di rose: Ps = 0,8585; Nd = 1,4499.

È inattivo alla luce polarizzata!

L'analisi diede:

Sost.: gr. 0,3048; CO_2 gr. 0,8529; H_2O gr. 0,3523.

Trovato C % 76,31; H % 12,84.

Questa composizione parla per la formola $C^{10}H^{20}O$ (C % 76,9; H % 12,8), in base alla quale si ha Mr = 48,81.

La stessa operazione si ripetè su la VI frazione, e si ebbe analogo risultato; solo, essa diede la resa del 40 %, assai maggiore della prima, indicando che l'alcool dall'odore di rose, inattivo, si accumula nelle frazioni ad ebullizione più elevata.

Distillando l'etere di petrolio, col quale si era estratta la soluzione alcalina dello ftalato, si ottenne un olio, che, frazionato, diede:

	P. eb. (H = 764)	Nd (14)	Deviaz.
I	203°	1,4768	+ 18°,56
II	225°	1,4832	+ 15°,56

III. Per evitare l'azione del sodio sul composto che accompagna l'alcool (interessante ad isolare per conoscere i rapporti reciproci), fatto che rende questi dati poco attendibili e per abbreviare il tempo di estrazione dell'alcool, seguimmo un altro metodo ancora più blando, che ci diede i migliori risultati:

Gr. 30 di un miscuglio di V e VI frazione, si scaldarono a b. m., per 12 ore, con gr. 28 di anidride ftalica.

La massa, semisolidificata, si versò poi in cmc. 350 di acqua, alcalina per KOH per sciogliere l'etere acido.

La soluzione alcalina si estrasse ripetutamente con etere; si eliminò con leggero riscaldamento l'etere sciolto; indi si alcalinizzò con NaOH per diminuire la solubilità dell'etere ftalico sciolto, e la massa si scaldò leggermente a b. m. fino a che lo strato oleoso rossastro più non aumentava di spessore.

In gran parte lo strato si compone del sale sodico dell'etere ftalico e dell'alcool libero; separato e saponificato, diede a sua volta l'alcool, che, distillato in corrente di vapore, presentava i caratteri:

Odore leggero di rose; Ps (17) = 0,8697; $\alpha . d = + 2°,25$; Nd = 1,4589.

L'attività ottica e l'indice di R^e. alquanto elevato ci determinarono a ripetere sull'alcool il trattamento coll'anidride ftalica, dopo il quale l'alcool si ebbe più puro. I caratteri di questo alcool, che, per l'origine, noi chiameremo *Bupleurol* sono:

Odore gradevole e tenue di rose; Ps = 0,8490 (17°); $\alpha . d = 0,00$; Nd = 1,4508;

Dai quali si deduce M. r. = ($C^{10}H^{20}O$) = 49,48; calcolato = 49,27.

Il punto di ebullizione, a 762 mm., è 209°-210°.

L'etere usato per estrarre la soluzione alcalina dà a sua volta un olio (Ps = 0,9393; Nd = 1,4894; $\alpha . d = + 17°,35$).

Purificato, ripetendovi il trattamento con anidride ftalica dà infine: Ps = 0,9264; Nd = 1,4909; $\alpha . d = + 14°,93$.

Analisi: Sost. gr. 0,3154; CO^2 gr. 0,9585: H^2O gr. 0,3154.

Da cui: Trovato C % 78,52; H % 10,52. Calcolato per $C^{10}H^{16}O$: C % 79,00; H % 10,40.

Si tratta evidentemente di un $C^{10}H^{16}O$. Esso è il *portatore dell'odore* caratteristico acre e pungente che si sente nell'odore dell'essenza del B. fr. mischiato al suo gradevole profumo.

Colora vivamente il reattivo di Schiff, e riduce il nitrato di argento ammoniacale.

Ha in complesso i caratteri di un composto carbonilico; ma nei molti tentativi fatti con idrossilammina e semicarbazide ecc., non si potè ottenere finora un composto cristallizzato. Di questo componente dell'essenza, importantissimo per le sue relazioni coll'alcool, si continuerà lo studio.

Comportamento chimico del « Bupleurol ».

Numero di bromo. — Il Bupleurol somma facilmente bromo. Da una esperienza eseguita sulla sua soluzione cloroformica, si ha la conferma di ciò che apparve per le sue proprietà fisiche; della presenza, cioè, di un solo

doppio legame. Il Bupleurol è quindi un alcool olefinico, come erasi previsto. Il composto bibromurato è oleoso.

Sale argentico dell'etere acido.— Si ottenne dall'etere ftalico sciolto nella quantità calcolata di ammoniaca, trattando con nitrato di Ag. È un precipitato voluminoso, fioccoso. Si purifica sciogliendo in benzolo e precipitandolo da questo con alcool metilico. Ricristallizzato due volte, fonde, decomponendosi, a 135°. La sua composizione corrisponde a $C^{18}H^{23}O^4$ Ag.

Isocianato. — L'alcool reagisce energicamente coll'isocianato di fenile. Eseguendo l'operazione con grammi 2 di alcool ed 1,5 di isocianato, si ha una reazione assai energica, e dalla massa si separano cristalli di urea.

Come prodotto della reazione si ha un olio denso, di odore assai dissimile da quello dell'olio originale, e del quale Nd = 1,5108. Esso non cristallizza da alcuno dei solventi, neppure dopo lunghissimo tempo.

Ripetendo invece l'operazione su grammi 0,5 di alcool con la quantità calcolata di isocianato si ha pure una azione energica, con sviluppo di calore. Il prodotto della reazione, lavato con poco etere per liberarlo dall'eccesso di reattivo, indi sciolto in alcool e riprecipitato con acqua, si estrae da questo con etere di petrolio, dal quale cristallizza in aghetti lucenti fusibili a 45°: è *l'uretano del bupleurol.*

Ossidazione dell'alcool. — L'ossidazione venne eseguita nelle identiche condizioni nelle quali Tiemann e Schmidt (Ber. XXX, 54) ossidano il citronellol.

Gr. 5 dell'alcool si versano a poco a poco nella calcolata quantità di miscuglio Beckmann (gr. 6 di bicromato di K; cmc. 5 di H_2SO_4 concentrato e cmc. 30 di acqua). La massa si scalda vivamente e si colora in verde cupo, poi si separa una parte solida, nera, costituita da un composto cromico. A reazione finita, si scalda ancora un poco la massa, per decomporre il composto solido: indi si lascia raffreddare e si estrae, dopo un'ora, con etere.

L'etere si separa colorato in verde, mentre la soda si colora in bruno. Per distillazione lenta dell'etere, si ha un residuo oleoso che si sottopone a distillazione in corrente di vapore. Si ottengono così due frazioni: una, *A*, volatile, di gradevolissimo odore citrigno, cmc. 3; l'altra, *B*, non volatile in tali condizioni. La fraz. *A* a sua volta viene sbattuta con una soluzione al 30 $^0/_0$ di bisolfito sodico, da cui l'anidride solforosa libera fu espulsa con una corrente di aria (Ber. XXXI, 3295).

Dopo alcune ore, si separa una piccola quantità di composto bisolfitico in cristallini, che raccolti alla pompa e lavati con alcool ed etere, dànno, per trattamento con cloridrato di semicarbazide e carbonato sodico, un semicarbazone cristallino, fusibile a 135°. Poichè le acque madri colorano rapidamente ed intensamente il reattivo di Schiff, questo prodotto di ossidazione è una aldeide.

Le acque madri del bisolfito si estraggono con etere. Dopo l'estrazione, trattate alla loro volta con carbonato sodico e cloridrato di semicarbazide, dànno invece un semicarbazone cristallino fusibile a 97°, anch'esso corrispondente ad un composto aldedico.

L'etere col quale si estrassero le acque bisolfitiche, dà, per distillazione lenta, un olio giallognolo, di odore gradevole, il quale *non* colora il reattivo di Schiff; cmc. 2,5. Di esso Nd a 25° = 1,4419; P. eb. 217°, ed evidentemente è un chetone, perchè, trattato colla semicarbazide, dà un semicarbazone cristallino che fonde a 189°-190° e si presenta in sottilissime lamine argentee.

La frazione non volatile, residuo della distillazione in corrente di vapore, del prodotto integrale della ossidazione, è un olio rosso che bolle a 207°; Nd = 1,4521. Evidentemente è l'etere dell'alcool originario coll'acido, che si forma per ossidazione spinta di questo; analogamente a quanto avviene per il Citronellol, il quale dà appunto il Citronellato di Citronellile. L'etere ha un gradevole odore citrigno.

Infine la soluzione alcalina colla quale si è scolorato l'etere che estrasse il prodotto dell'ossidazione dal miscuglio ossidante, acidificata e distillata in corrente di vapore, dà un olio giallo, di odore simile a quello degli acidi grassi superiori, a reazione fortemente acida (Nd = 1,4370). Questo è l'acido corrispondente all'alcool originario, come il Citronellico corrisponde al Citronellol.

Come vedesi, in questo modo abbiamo ottenuto tutta la serie dei composti corrispondenti a quelli che derivano dal Citronellol e che ci permette di trarre le seguenti conseguenze circa la natura dell'alcool:

I. Per le sue proprietà fisiche (basso Ps e Nd), è un alcool olefinico.

II. Per la sua inattività ottica, inattività che si riscontra anche nella parte volatile del prodotto di ossidazione, in esso probabilmente non esistono atomi di carbonio asimmetrico.

III. Per la sua attitudine a reagire, anche allo stato libero, coll'anidride ftalica: per la sua ossidabilità a composti aldeidici: per il suo punto di ebullizione elevato in confronto dell'*Androl*, suo isomero terziario: per il suo odore di rose, comune a tutti gli alcooli olefinici primarii, è da ritenersi alcool primario.

IV. Il numero di bromo indica la presenza di un solo doppio legame.

V. Il Bupleurol è diverso dagli alcooli isomeri olefinici sinora conosciuti.

Invero, se qualche proprietà chimica e fisica di questo alcool farebbe pensare al Citronellol racemico — dal quale non varrebbe a distinguerlo la differenza nel punto di fusione dell'etere ftalico argentico, riferendosi l'uno al composto attivo, l'altro all'inattivo e se a rafforzare il dubbio sta il fatto che per ossidazione del Bupleurol si ha un'aldeide il di cui semicarbazone fonde a 97° (molto vicino cioè a quello del Citronellol racemico), ed un'altra

che dà un semicarbazone fusibile vicino a quello dal citral integrale, che (per quanto non siasi ottenuto) pure può pensarsi derivare dal Citronellol; si hanno importantissimi fatti che parlano contro questa ipotesi:

1°) la grandissima differenza nel potere odorante, tanto che, mentre qualche goccia di Citronellol più o meno attivo è sufficiente a profumare di odore di rose una stanza, l'odore di Bupleurol è invece assai tenue;

2°) la grande differenza (circa 15°) nel P. eb. e nel Ps;

3°) la differenza nei punti di fusione dei semicarbazoni dei due chetoni derivanti dalle ossidazioni e che, essendo per entrambi inattivi, dovrebbero coincidere: invece, quello dell'Isopulegone, corrispondente al Citronellol, fonde a 169°-170°, e l'altro fonde a 189°-190°.

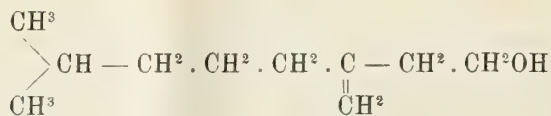
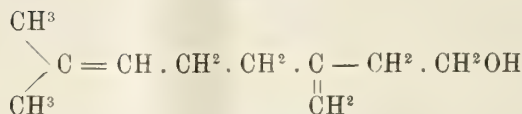
Neppure coll'altro alcool olefinico naturale, $C^{10}H^{20}O$, potrebbe confondersi il Bupleurol, cioè coll'Androl, trovato dal Semmler nei frutti del finocchio acquatico. Esso ne differisce per la qualità dell'odore, P. eb., Ps., e sopra tutto per il potere rotatorio: nè potrebbe essere Androl racemico, anche per il fatto che, secondo il Semmler, l'Androl non dà prodotto di ossidazione e tutte le sue proprietà lo rivelano alcool terziario.

Riassumendo, la formòla grezza del Bupleurol è $C^{10}H^{20}O$. Per la sua struttura è diverso dai suoi due isòmeri sinora studiati, il Citronellol e l'Androl. La fòrmola che ad esso crediamo dover attribuire è la (I).

Esso sarebbe quindi un diidroderivato del Nerol (II)

$$\begin{matrix} CH^3 \\ \quad \rangle CH - CH^2 . CH^2 . CH^2 . \underset{\underset{CH^2}{\|}}{C} - CH^2 . CH^2OH \\ CH^3 \end{matrix}$$

Bupleurol (I)

$$\begin{matrix} CH^3 \\ \quad \rangle C = CH . CH^2 . CH^2 . \underset{\underset{CH^2}{\|}}{C} - CH^2 . CH^2OH \\ CH^3 \end{matrix}$$

Nerol (II)

col dòppio legame nella estremità della catena saturato, e ciò per le ragioni che saranno esposte nella Nota seguente.

Ringraziamo il laureando G. Curreli per l'aiuto che ci ha dato nella estrazione e isolamento dell'alcool.

Cagliari. Istituto di Ch. gen. della R. Università.

Chimica-fisica. — *Spettri di assorbimento di alcuni sali uranilici*. Nota di Arrigo Mazzucchelli e Olga Greco d'Alceo [1], presentata dal Socio E. Paternò.

Qualche determinazione si è fatta pure coi sali uranosi. Così si è esaminato comparativamente lo spettro del cloruro uranoso (per riduzione elettrolitica del cloruro uranilico, in soluzione un po' acida) con lo stesso in presenza di un forte eccesso di urea (si potè usare solo questa base debolissima, perchè le altre, come si è osservato nella Nota precedente, dànno un precipitato nero di idrato uranoso). I due spettri, qui non riportati, non si distinguono sensibilmente fra loro, escludendosi così la formazione di composti di addizione.

Si è pure altrove osservato che da glicocolla e solfato uranilico ridotto con alcool al sole non può separarsi che solfato uranoso, indizio della stabilità (complessità) di questo sale; mentre col cloruro uranilico si è ottenuto un composto uranoso colla glicocolla, di cui si è data, sebbene con riserva, l'analisi. Correlativamente si è esaminata l'influenza che la presenza della glicocolla ha sugli spettri di assorbimento dei due sali. Già ad occhio questa risulta assai maggiore per il cloruro, che assume un color foglia morta, anzi che per il solfato. Colla spettrografia si è osservato quanto segue:

Lo spettro del solfato uranoso $\frac{M}{20}$ (per riduzione elettrolitica del sale uranilico, aggiunto della quantità necessaria di acido solforico) è riportato nella figura 6. Vi si trovano le righe dell'elio: 501,6; 492,2; 471,3; 447,2; 438,8; e la formula per le lunghezze di onda in funzione delle distanze in mm. dalla 501,6 è $\frac{10^6}{\lambda} = 1127 + 161,4\sqrt{d + 28.9}$ ed è stata dedotta da misure sullo spettro superiore. Nello spettro di assorbimento si osserva: una banda a 541 che si espande pressochè simmetricamente col crescere dello spessore; una col vertice a 496, la quale si espande poco verso il rosso, ma largamente verso il violetto, e una larga zona diffusa, che dalla parte più rifrangibile si confonde coll'assorbimento generale del violetto, e dall'altra parte è limitata fra 440 (spessori piccoli) e 443 (spessori maggiori); vi son poi indizî di un'altra banda di assorbimento nella parte meno rifrangibile (verso 595).

Lo spettro della soluzione di solfato uranoso più glicocolla (24 molecole) è riportato nella fig. 7. Vi si vedono le righe dell'elio: 587,6; 501,6; 492,2; 471,3; 447,2; 438,8; e la formula che dà le lunghezze di onda in funzione

[1] V. questi Rendiconti, seduta del 15 dicembre 1912.

delle distanze in mm. dalla D è $\frac{10^6}{\lambda} = 1119 + 162{,}2\sqrt{d + 12{,}3}$ ed è stata dedotta da letture sullo spettro superiore.

Lo spettro presenta lo stesso aspetto generale del solfato uranoso, ma con qualche leggero spostamento nei massimi delle bande. Così la banda a 540 ha il suo massimo ora a 546; quella a 496, conservando il suo aspetto, culmina a 505; il limite della zona diffusa dalla parte più rifrangibile sta fra 449 (spessori medî) e 445 (spessori massimi), e si intravvede una zona di assorbimento intorno a 434, mentre l'assorbimento della parte meno rifrangibile pare avere il suo massimo verso 606.

Lo spettro della soluzione di cloruro uranoso (soluzione $\frac{M}{20}$, circa 0,1N rispetto all'acido cloridrico, avuta per riduzione elettrolitica) è riportato nella fig. 8. Vi si vedono le righe dell'elio: 501,6; 492,2; 471,3; 447,2; 438,8; e la formula che dà le lunghezze di onda in funzione delle distanze in mm. dalla 501,6 è $\frac{10^6}{\lambda} = 1118 + 163{,}0\sqrt{d + 28{,}9}$ ed è stata dedotta da letture sullo spettro superiore.

Nello spettro di assorbimento si osservano varie bande che si vanno considerevolmente estendendo col crescere dello spessore. Due sono riconoscibili anche cogli spessori minimi: una, la più permanente, ha il centro intorno a 541, mentre l'altra il cui *maximum* si trova a 496, col crescere dello spessore si espande assai più verso il violetto che non verso il rosso. Un po' meno permanente è una banda che comparisce più tardi, col centro verso 431, che si espande quasi ugualmente nelle due direzioni dello spettro. Nel violetto si ha assorbimento dalla 410 in poi, ma si hanno indizî di assorbimento crescente nella parte meno rifrangibile dello spettro, forse per una nuova banda, il cui centro si troverebbe verso 594.

Lo spettro della soluzione precedente, addizionata di glicocolla in forte eccesso (24 molecole per una di UCl_4), è riportato nella fig. 9. Vi si vedono le righe dell'elio: 587,6; 501,6; 492,2; 471,3; 447,2; 438,8; e la formula che dà le lunghezze di onda in funzione delle distanze in mm. dalla D è $\frac{10^6}{\lambda} = 1120 + 162{,}2\sqrt{d + 12{,}3}$ ed è stata dedotta da letture sullo spettro superiore.

È evidente la differenza di questo spettro da quello precedente: in generale si ha un maggiore assorbimento, specie alle due estremità dello spettro, che ne costituisce la caratteristica diversità, e le bande preesistenti, mantenendosi le stesse per numero e caratteri qualitativi, sono assai più intense e larghe, e un po' spostate per quanto concerne la posizione dei massimi. Così, la banda a 541 ha ora il vertice a 555; quella a 496 lo ha a 508 (l'altra a 431 non si è cambiata), e l'assorbimento nel violetto comincia

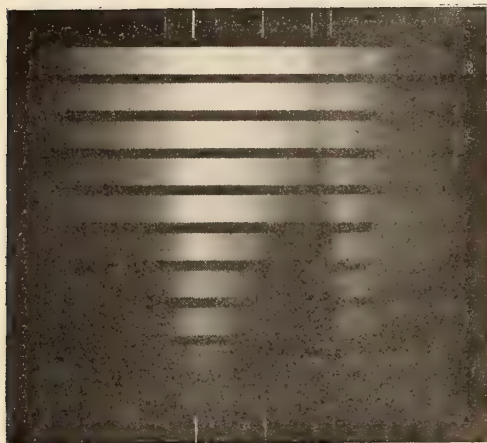



Fig. 6.
Solfato uranoso.

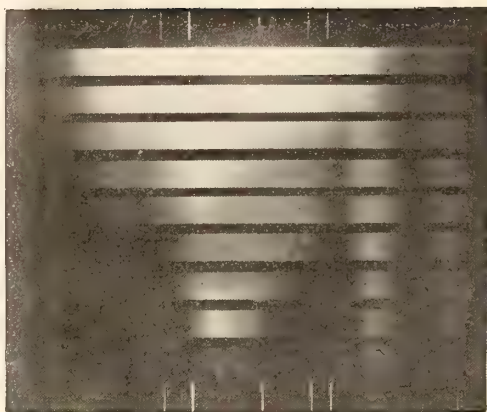



Fig. 7.
Solfato uranoso + glicocolla.

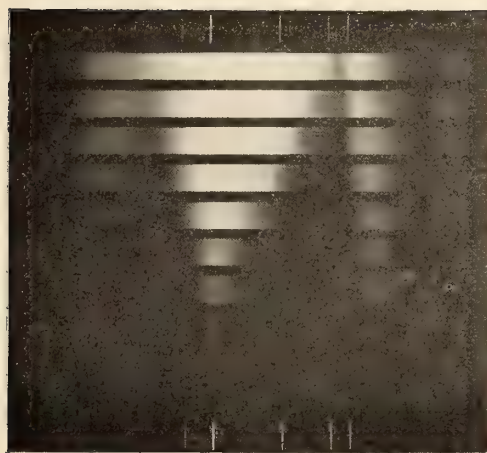



Fig. 8.
Cloruro uranoso.

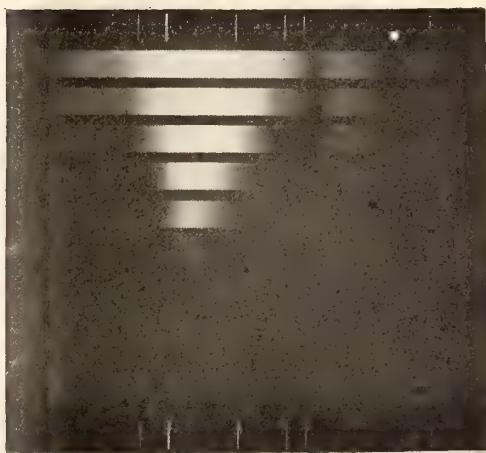



Fig. 9.
Cloruro uranoso + glicocolla.

colla 417, mentre l'assorbimento dei raggi meno rifrangibili accenna ancora a una banda intorno a 594. Forse l'allargamento delle bande è dovuto alle variazioni di acidità del liquido, mentre l'assorbimento maggiore dipende dalle nuove molecole del composto colla glicocolla. Ad ogni modo è certo che la soluzione cloridrica risente assai più la presenza della glicocolla che non la solforica, in pieno accordo coi risultati del lavoro chimico. Una interpretazione sicura delle variazioni si potrebbe avere confrontando i varî spettri con quello del composto puro, ma, come si è accennato nella Nota sopra citata, non ci è finora stato possibile di ottenerlo se non in piccola quantità, onde non lo si è ancora potuto esaminare spettrograficamento come sarebbe desiderabile, e come si spera di fare in seguito (¹).

L'esame degli spettri di assorbimento sarà usato ancora come sussidio in quello studio sui sali uranosi che, come ho accennato nella Nota precedente, si sta continuando in questo laboratorio: e ciò tanto più, in quanto i notevoli e recenti lavori di H. C. Jones hanno mostrato che gli spettri di assorbimento, oltre a definire gli individui chimici isolati, posson servire a seguire le graduali variazioni degli equilibrî chimici in seno alle soluzioni.

Chimica. — *Azione dell'acqua distillata sull'alluminio non puro.* Nota di A. Scala, presentata dal Corrisp. A. Peratoner.

Questo studio è stato iniziato in collaborazione colla compianta sign^a^. dott^a^. Margherita Mengarini (²) ed è il seguito di altri, già pubblicati, sui metalli piombo, argento, platino, ecc. (³). Interrotta disgraziatamente la collaborazione, esso è stato da me proseguito e terminato, ed i risultati espongo nella Nota presente.

Si doveva conoscere se l'alluminio, metallo non ossidabile, si disciolga nell'acqua distillata, allo stato colloidale, come fanno l'argento ed il platino. Perciò, fu foggiato a coppa un pezzo di lamina di alluminio, acquistata dalla Casa Kahlbaum di Berlino; fu pulimentata con carta vetrata la superficie

(¹) Da esperienze che ho in corso sembra che lo si possa ottenere dalla insolazione del pirouranato potassico sospeso in una soluzione idroalcoolica di glicocolla; ma la riduzione procede assai lentamente. A. M.

(²) Di questo lavoro ha già fatto cenno la predetta signora nella conferenza alla Società chimica di Milano. Rendiconti della Società chimica italiana, serie 2ª, vol. IV, pag. 221, an. 1912.

(³) Rendiconti della Reale Accademia dei Lincei, vol. 18, pag. 111.
» » » » » » » 18, pag. 542.
» » » » » » » 19, pag. 505.
» » » » » » Memoria, vol. VIII, 1911.

interna della coppa, per mettere a nudo il metallo, fu lavata prolungatamente prima con acqua comune, per allontanare il pulviscolo aderente, poi con acqua distillata comune e finalmente con acqua distillata, ridistillata in apparecchio di vetro colle precauzioni indicate da Kohlrausch per le determinazioni di conducibilità. Dopo ciò, si riempiva la coppa con acqua distillata pura e si riscaldava direttamente con fiamma a gas così da far bollire l'acqua dolcemente e prolungando l'ebollizione per molte ore, avendo cura di aggiungere sempre nuova acqua distillata pura, per sostituire quella evaporata.

Si osservava, dopo qualche ora, alla superficie del liquido, una pellicola dorata non continua, e la parte immersa della capsula assumeva pure una tinta dorata, la quale, col proseguire dell'ebollizione, scompariva quasi per intero, tanto dalla pellicola, quanto dalla capsula.

Il liquido concentrato presentava all' ultramicroscopio i caratteri di una soluzione colloidale e veramente conteneva allumina, come le reazioni hanno chiaramente dimostrato.

Nessun dubbio, quindi, che l'alluminio si fosse sciolto nell'acqua distillata, non già allo stato metallico, ma allo stato di ossido idrato, dopo, cioè, di aver subìto una ossidazione. Per questo, l'alluminio sembra discostarsi dai metalli argento e platino, i quali, presumibilmente, si sciolgono allo stato metallico [1]. Oscurissima è apparsa la colorazione dorata della pellicola e della superficie interna della coppa, poichè non si poteva supporre dovuta ad un sottossido, come credeva la signora Mengarini, non conoscendosi composti colorati dell'alluminio; e nemmeno si poteva supporre dovuta ad uno stato fisico dell'ossido idrato, perchè non si trova alcun cenno certo di questo nella non scarsa letteratura chimica e chimica-colloidale. Ma di ciò avrò occasione di parlare in seguito: ora noto che l'esperienza, antecedentemente descritta, offre il fianco alla obbiezione, ripetuta da molti, che la soluzione colloidale si formi, non già per azione dell acqua distillata, ma dei gas o vapori acidi, alcalini o neutri, contenuti sempre negli ambienti dei laboratorî chimici.

Per evitare questa obbiezione, è stata ripetuta l'esperienza in condizioni un po' diverse da quelle antecedentemente descritte.

La coppa di alluminio fu pulimentata internamente e nuovamente con carta vetrata, così da mettere a nudo la superficie metallica; poi, dopo lavata, come è stato già detto, fu riempita di acqua distillata recentissima, e posta sotto una campana, ove già trovavasi una vaschetta di porcellana, contenente soluzione concentrata di idrossido di potassio. Così facendo, si riduceva al minimo la quantità di acido carbonico che poteva sciogliersi nell'acqua, come pure degli altri gas o vapori acidi eventualmente esistenti nell'aria ambiente, perchè il contatto dell'acqua coll'aria era brevissimo e perchè sotto la cam-

[1] Rendiconti Soc. chim. ital., serie 2ª, vol. IV, pag. 220, an. 1912.

pana l'acqua avrebbe potuto cedere, se non tutti, almeno in parte quei gas o vapori assorbibili dalla potassa.

Questa esperienza fu iniziata nel luglio del 1910, e l'acqua rimase in contatto coll'alluminio fino al novembre dello stesso anno, ad una temperatura che aveva oscillato tra 22° e 26°, senza che apparisse alcun segno di alterazione.

Però, nel novembre stesso osservai che la superficie metallica immersa incominciava a perdere il suo colorito bianco caratteristico e diveniva scura; e, dopo due giorni, era decisamente nerastra. Contemporaneamente apparve una leggera pellicola bianca alla superficie dell'acqua e, in seguito, alcune bolle bianche che accennavano all'inizio di una schiuma bianca causata da sviluppo di gas in seno ad una soluzione colloidale di allumina.

Attesi solo qualche giorno, poi decantai l'acqua dalla coppa e feci asciugare all'aria la coppa stessa. Nell'acqua trovai allumina in quantità piccola, e sulla superficie immersa vidi uno strato di materia bianco-giallastra, in qualche punto anche marrone, che difficilmente si distaccava e che un'analisi sommaria dimostrò essere costituito, in massima parte, di allumina con traccie di ferro e di una sostanza marrone, insolubile anche negli acidi concentrati.

Ripetei l'esperienza, aumentando solo la superficie dell'alluminio immersa, disponendo sul fondo della coppa un buon numero di listerelle pulimentate di alluminio della qualità stessa di quello della coppa.

L'esperienza fu iniziata il 27 dicembre 1910. Dopo tre mesi all'incirca, la superficie metallica immersa divenne scura, quasi nera, come nella esperienza antecedente, e contemporaneamente cominciarono a manifestarsi delle bollicine di gas, che uscivano di tanto in tanto dal cumulo delle listerelle ed ascendevano alla superficie liquida, in ispecie quando col pugno si batteva sul tavolo ove era posta la coppa.

Dal 27 marzo al 18 aprile fu continuo lo sviluppo di gas, il quale può essere approssimativamente valutato a più di 100 cmc. Il 18 aprile fu interrotta l'esperienza: il liquido, contenuto nella coppa, fu versato in un *becher* di vetro di Jena, ed aveva un aspetto molto torbido, per un finissimo precipitato bianco in sospensione. La coppa e le listerelle erano ricoperte, quasi per intero, di uno strato fortemente aderente di allumina, dello stesso colore di quello formatosi nella esperienza antecedente.

Ho determinato l'allumina contenuta nell'acqua, decantata dalla coppa, non già per conoscere la quantità di alluminio in questa esperienza trasformato, ma per offrire un dato numerico a chi voglia farsi un'idea concreta della importanza della reazione. L'allumina è stata sciolta nella potassa caustica; la soluzione è stata filtrata quantitativamente, per liberarla dalle pochissime sostanze rimaste indisciolte, ed il filtrato trattato con cloruro d'ammonio, per precipitare nuovamente l'allumina.

Ho ottenuto:

$$Al_2O_3 \text{ gr. } 0{,}2838 = Al \text{ gr. } 0{,}1505.$$

Tuttociò non bastava per chiarire interamente il fenomeno: era necessario di conoscere ancora se il gas che si sviluppava fosse unico, oppure risultasse di una mescolanza, e se la reazione, nel suo andamento, assumesse una fisonomia speciale e caratteristica. Perciò, ripetei l'esperienza, disponendola in modo da raccogliere una parte del gas (raccoglierlo tutto era impossibile) che si sviluppava nella trasformazione dell'alluminio, per azione dell'acqua distillata. E, cioè, nel fondo della coppa pulimentata internamente, ho messo delle listerelle di alluminio, pure pulimentate, e sopra queste una coppetta-imbuto, dello stesso alluminio, colla concavità in basso, la quale coppetta aveva un foro alla sommità della curvatura, munito di un corto tubo, pure dello stesso alluminio ed ivi fissato per pressione. Riempivo la coppa interamente di acqua distillata pura, così da sommergere il tubo del piccolo imbuto, che copriva le listerelle e con opportune manovre scacciavo tutta l'aria trattenuta dalle listerelle stesse. Riempivo un eudiometro graduato, della capacità di 25 cmc., con acqua distillata pura e lo capovolgevo sul tubo corto dell'imbutino di alluminio, per raccogliere il gas che si sviluppava al di sotto di questo. Il tutto ho messo sotto campana, in presenza di soluzione concentrata di potassa caustica. L'esperienza è stata iniziata il 20 aprile e seguìta attentamente e scrupolosamente.

Ecco il diario delle osservazioni:

1 maggio. La superficie metallica immersa e visibile comincia ad annerirsi. Nell'eudiometro si osserva una bolla piccolissima, forse di aria rimastavi.

7 » La stessa superficie metallica è fortemente annerita. Nell'eudiometro la bolla non è ingrandita.

8 » Alla superficie del liquido si vede manifestamente un po' di ossido idrato bianco ed un abbondantissimo sviluppo di gas, tale da far sembrare in fermentazione il liquido. Molte bolle persistono alla superficie, per le proprietà colloidali acquistate dall'acqua. Comincia a raccogliersi gas nell'eudiometro; però in proporzione apparentemente molto minore di quella in cui si sviluppa all'esterno dell'imbutino.

9 » Separazione abbondante di ossido idrato; sviluppo abbondantissimo di gas all'esterno, abbondante sotto l'imbuto. Schiuma abbondante alla superficie dell'acqua. Nel pomeriggio, pare che si intensifichino il processo di ossidazione e lo sviluppo di gas.

10 » Sviluppo fortissimo di gas sotto l'imbuto; in una notte l'eudiometro si è riempito, ed il gas ha forse traboccato. Esternamente

pare che lo sviluppo di gas non sia aumentato; però alla superficie del liquido vi ha tale una schiuma che non riesce visibile il fondo della coppa.

11 maggio	Nella notte il gas ha riempito l'eudiometro e forse ha traboccato. Alle 8 si sostituisce un altro eudiometro, il quale alle 17 è nuovamente pieno di gas. Si sostituisce un altro eudiometro pieno di acqua.
12 "	Nella notte l'eudiometro non si è riempito totalmente. La reazione accenna a diminuire. Alle 10 il gas ha riempito l'eudiometro, che si sostituisce immediatamente.
15 "	Il gas ha traboccato. Alle 11 si sostituisce l'eudiometro.
16 "	Alle 11 il gas raccolto nell'eudiometro ha appena il volume apparente di 10 cmc.
17 "	Alle 12 il gas raccolto ha raggiunto il volume apparente di 15 cmc.
18 "	Alle 11 il gas è aumentato fino a 22,7 cmc.
19 "	Alle 8 il gas ha riempito l'eudiometro, che si sostituisce immediatamente con altro pieno di acqua. Nel contempo si toglie dalla coppa un po' d'acqua, che si mette in disparte in un *becher* di vetro di Jena.
22 "	Il gas ha raggiunto il volume apparente di 10 cmc.
23 "	Il gas è arrivato, alle 16, a 15 cmc. Fuori dell'imbutino nulla di notevole.
24 "	Alle 17 il gas ha raggiunto il volume apparente di 18 cmc.
27 "	Alle 10 il gas ha raggiunto il volume di 25 cmc. Si sostituisce un altro eudiometro pieno di acqua distillata.
29 "	Alle 15 il gas ha raggiunto il volume apparente di 5,0 cmc.
30 "	" 15 " " " " " 7,5 "
31 "	" 16 " " " " " 9,0 "
1 giugno	" 15 " " " " " 10,5 "
2 "	" 16 " " " " " 12,0 "
5 "	" 16 " " " " " 16,0 "
6 "	" 16 " " " " " 17,5 "
7 "	" 18 " " " " " 18,5 "
8 "	" 18 " " " " " 19,5 "
9 "	" 16 " " " " " 20,5 "
12 "	" 10 " " " " " 25,0 "

Si interrompe l'esperienza.

L'acqua, molto torbida, si decanta nel *becker*, ove già era stata messa quella esuberante, facendo rimanere in posto la coppetta-imbuto e le listerelle sottostanti.

Si osserva che la superficie metallica esterna, ovvero esposta alla luce, è ricoperta di uno strato di idrossido gelatinoso, che facilmente si asporta con un leggero strofinamento col polpastrello del dito o con una barba di penna. Sotto questo strato gelatinoso se ne trova un altro di idrossido colorato in giallo chiaro, fortemente addensato, tenacemente aderente al metallo e qua e là chiazzato o striato di un vero marrone più o meno scuro.

La coppetta imbuto, nella parte inferiore, e le laminette, sotto questa disposte, avevano un colorito bianco e non giallo, pur essendo ricoperte, in tutta la superficie, di uno strato di idrossido addensato e fortemente aderente.

Per una determinazione quantitativa dell' idrossido, formatosi per trasformazione dell'alluminio, ho tentato di distaccare lo strato aderente al metallo, evitando di asportare particelle del metallo stesso. Ciò è stato da me ottenuto solo in parte, riscaldando direttamente, con fiamma a gas e per piccole porzioni, la coppa, la coppetta-imbuto, e le listerelle, perchè l'idrossido nel riscaldamento si sollevava e schizzava, rimanendone però aderente una porzione non piccola, che in nessun modo è stata potuta asportare. Debbo far notare che distaccandosi l'ossido, l'alluminio sottostante non era bianco lucente, ma di un colorito marrone ed opaco.

L'ossido, così raccolto, è stato sospeso nell'acqua e trattato a caldo con potassa caustica. Si è ottenuto una soluzione ed un residuo marrone, il quale è stato poi raccolto su di un piccolo filtro, lavato lungamente con soluzione debole di potassa bollente e finalmente con acqua distillata.

La soluzione è stata unita all'acqua decantata dalla coppa e contenente dell' idrossido di alluminio, per avere un'unica soluzione nella potassa; la sostanza marrone è stata distaccata dal filtro nel miglior modo, con una spruzzetta, e passata in una capsula di porcellana.

Soluzione. Questa soluzione, debolmente colorata in giallo, è stata trattata con cloruro d'ammonio, per precipitare l'allumina, la quale poi è stata raccolta, lavata e pesata colle prescrizioni note per questa determinazione. Ho ottenuto:

$$Al_2 O_3 \text{ gr. } 1.19558 = Al \text{ gr. } 0,6341$$

Quantità molto inferiori alla realtà, perchè, come ho già detto, una gran parte dell' idrossido è rimasto tenacemente adeso alla superficie metallica.

Sostanza marrone. La sostanza marrone era in quantità troppo piccola per un'analisi vera e propria; sibbene sufficiente per alcune indagini soltanto.

Trattata ripetutamente con acido cloridrico a freddo ed a caldo, si è disciolta solo in parte, e nella soluzione è stato trovato ferro ed allumina. La parte indisciolta, trattata con acqua regia a caldo, si è disciolta ancora in parte e la parte disciolta risultata di ferro e di allumina. Finalmente il residuo è stato fuso con una piccola quantità di carbonato di potassio, e nel prodotto della fusione ho potuto constatare ancora il ferro. Non mi è stato

possibile di ricercare la silice, che certamente doveva far parte di questa combinazione, sia chimica, sia colloidale, perchè le proprietà troppo chiaramente la scoprono. Cioè, cotesta sostanza marrone non può essere un misto di ossido di ferro e di allumina, perchè questa avrebbe dovuto sciogliersi nei ripetuti trattamenti alcalini, e l'ossido di ferro residuo avrebbe dovuto sciogliersi in seguito nell'acido cloridrico o nell'acqua regia. Invece, sempre vediamo che si sciolgono uniti ferro ed allumina, come prodotti di disgregazione parziale di un composto, che li contenga ambedue, legati con un'affinità non debole.

Gas. Il gas che si è potuto raccogliere e misurare è stato di cmc. 225; però non è che una parte di quello che veramente si è formato nella reazione e che non è stato raccolto.

Per l'analisi del gas ho operato come segue;

Ho misurato il gas, raccolto nell'eudiometro, alla temperatura dell'ambiente ed alla pressione del momento, servendomi di un bagno a mercurio: 20,5 cmc. Ho introdotto nell'eudiometro un pezzetto di potassa caustica; ho rimescolato abbondantemente, per assorbire l'acido carbonico, nel caso che fosse stato presente, ed ho nuovamente misurato il gas: 20,5 cmc. Ho introdotto un tubicino di vetro pieno di acido pirogallico compresso, ho agitato di nuovo lungamente ed ho di nuovo misurato il gas: 20,5 cmc. Quindi il gas non contiene nè acido carbonico nè ossigeno.

Per vedere se fosse idrogeno, ho preso in un eudiometro un'altra porzione di gas, misurata esattamente: poi l'ho mescolata ad un certo volume di ossigeno, pure misurato esattamente: ho fatto scoccare la scintilla, tenendo immerso quasi interamente l'eudiometro nel mercurio, ed ho avuto una esplosione abbastanza forte. È rimasto un residuo di gas che pure ho misurato.

Ecco i dati numerici:

Gas preso per la determinazione, a 0° e 760^{mm}:			cmc.	6,1
Gas, più ossigeno aggiunto	"	"	"	18,0
Gas residuo dalla esplosione	"	"	"	6,0

Il residuo di gas è forse un miscuglio d'azoto e di idrogeno formatosi per l'aria probabilmente contenuta nell'ossigeno usato, che era quello elettrolitico del commercio, travasato in apparecchi appositi.

In ogni modo, non mi pare dubbio che il gas, sviluppatosi nel contatto dell'acqua distillata coll'alluminio, sia idrogeno, troppo evidentemente svelandolo i fatti.

Dunque, dalla reazione dell'acqua distillata sull'alluminio si ottiene: allumina; una sostanza marrone che è un composto di allumina, ferro, e forse silice; gas idrogeno.

Chimica — *Sul calore di formazione di composti organici d'addizione. I. Picrati.* Nota di B. L. Vanzetti, presentata dal Socio G. Ciamician.

Agronomia. — *Sul comportamento dei semi delle piante spontanee nel terreno e sulla scarsa efficacia dei lavori del suolo per provocare la distruzione delle erbe infestanti.* Nota di O. Munerati, presentata dal Socio R. Pirotta.

Patologia vegetale. — *Su la supposta origine europea del cancro americano del castagno.* Nota di G. Pantanelli, presentata dal Socio G. Cuboni.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

MEMORIE
DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

Lumia C. *La teoria biochimica della concimazione.* Pres. dal Socio Pirotta.

RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Socio Struever, relatore, a nome anche del Socio Viola, legge una relazione la quale conclude col proporre la inserzione nei volumi accademici del lavoro: *Le specie minerali finora trovate nei granuliti di Cala Francese nell'isola della Maddalena*, del prof. D. Lovisato.

La proposta della Commissione, messa ai voti dal Presidente, è approvata dalla Classe, salvo le consuete riserve.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Blaserna dà il triste annuncio della morte del Corrisp. prof. Giulio Vassale, avvenuta il 3 gennaio 1913; apparteneva il defunto

all'Accademia, per la Patologia, sino dal 14 luglio 1907: del Socio straniero Sir Giorgio Darwin, mancato ai vivi il 7 dicembre 1912; faceva parte l'estinto dell'Accademia, per la Meccanica, sino dal 23 agosto 1897 — e del Socio straniero prof. Paolo Gordan, morto il 21 dicembre 1912; apparteneva il defunto all'Accademia, per la Matematica, sino dall'11 settembre 1904.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Millosevich, dopo lettura e approvazione del verbale della seduta precedente, presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dai Soci Bassani, Bianchi, dal Corrisp. Pascal, e due volumi del *Compendio di anatomia umana* del Corrisp. Fusari. Fa inoltre menzione dei lavori dei signori Agamennone, D'Erasmo, Manasse, Martelli; del vol. 4° delle *Oeuvres de Fermat* coi complementi di C. Henry; del vol. 3° delle *Oeuvres de Charles Hermite*, pubblicazione curata da E. Picard; del fasc. 1° dei *Disegni della flora dell'isola di Formosa*, a cura di B. Hayata; e dei fascicoli 39, 40, 43 contenenti altri risultati zoologici delle campagne scientifiche del Principe di Monaco.

Lo stesso Segretario offre, a nome dell'autore, la bella pubblicazione: *An appreciation of two great Workers in Hydraulics*: *G. B. Venturi — C. Herschel*, fatta da Walter G. Kent colla collaborazione dell'ing. Ernesto Mancini.

Il Socio Volterra fa omaggio di una biografia di Armand Gautier scritta da E. Lebon, e di una raccolta di letture fatte in occasione del 20° anniversario della fondazione della Università Clark, a Worcester Mass.; e offre le sue pubblicazioni: *Leçons sur l'intégration des équations différentielles aux dérivées partielles, professés à Stockholm*, e: *Sur les équations intégro-différentielles et leurs applications*.

CONCORSI A PREMI

Il Segretario Millosevich dà comunicazione del seguente

Elenco dei lavori presentati per concorrere al premio
di S. M. il Re per la *Fisica*.

(Premio L. 10.000. — Scadenza 31 dicembre 1912).

1. Arnò Riccardo. 1) « Rivelatore di onde hertziane a campo Ferraris ». (2 Note) (st.). — 2) « Sulla variazione di isteresi nei corpi magnetici in campi Ferraris sotto l'azione di correnti continue, interrotte ed alternate, e

di onde hertziane » (7 Note) (st.). — 3) « Sulla variazione di isteresi nei corpi magnetici in campi Ferraris sotto l'azione di correnti interrotte ed alternate di minima intensità, ed in particolare di correnti telefoniche » (st.). — 4) « Galvanometro telefonico » (st.). — 5) « Apparecchio a campo magnetico rotante, per la misura delle correnti di alta frequenza e delle correnti indotte (correnti faradiche) usate per scopo medicale » (st.). — 6) « Galvanometro telefonico a campo Ferraris. Suo impiego come frequenziometro » (st.). — 7) « Il Galvanometro telefonico Arnò della Ditta Carpentier di Parigi. Presentazione dell'apparecchio in funzionamento presso il Laboratorio di Elettrotecnica della R. Scuola di applicazione per gli Ingegneri in Roma » (in collab. coll'ing. Giulio Giulietti » (st.). — 8) « Sull'impiego del Galvanometro telefonico nella ordinaria pratica telefonica » (ms.). — 9) « Sulla variazione di isteresi nei corpi magnetici in campi alternativi. — Nuovo rivelatore di onde hertziane » (st.).

2. Corbino O. M. — 1) « Sui condensatori ad alluminio e sulle proprietà degli strati coibenti molto sottili » (st.). — 2) « Studio ottico degli strati sottili deposti per elettrolisi sull'anodo di alluminio » (st.). — 3) « Sul rocchetto d'induzione » (st.). — 4) « L'isteresi magnetica del ferro per correnti di alta frequenza » (st.). — 5) « Ricerche teoriche e sperimentali sul rocchetto di Ruhmkorff » (st.). — 6) « La quantità di elettricità cui dà passaggio la scintilla di induzione e la sua cosiddetta resistenza » (st.). — 7) « Un dispositivo per la produzione di correnti continue ad alta tensione praticamente costanti (st.). — 8). « Oscillazioni elettriche persistenti ottenute con un condensatore e una dinamo in serie » (st.). — 9) « Correnti oscillatorie persistenti per accoppiamento di una dinamo in serie con un motore in derivazione senza condensatore » (st.). — 10) « Sulle oscillazioni elettriche ottenibili col sistema dinamo serie-condensatore » (st.). — 11) « Un dispositivo elettromeccanico per la produzione diretta di correnti continue in oscillazioni persistenti di frequenza elevata » (st.). — 12) « Sulle correnti dovute all'effetto Volta e sulla sede della f. e. m. di contatto » (st.). — 13) « Il fenomeno Zeeman e il secondo principio della termodinamica » (st.). — 14). « L'emissione luminosa nei vari azimut da parte d'un vapore incandescente in un campo magnetico » (st.). — 15) « Le tensioni create in un corpo elastico dalle distorsioni di Volterra e la conseguente doppia rifrazione accidentale » (st.). — 16) « Sulla produzione di campi ciclici per mezzo di oscillazioni smorzate nei dispositivi di Artom » (st.). — 17) « Sulla natura corpuscolare delle radiazioni elettriche » (st.). — 18) « Oscillazioni termiche delle lampade a filamento sottile percorse da correnti alternate e conseguente effetto raddrizzatore per la presenza di armoniche pari » (st.). — 19) « Sulla origine di alcune gravi anomalie recentemente osservate nello studio del fenomeno Zeeman » (st.). — 20) « Sulla distribuzione delle linee isodinamiche tra i poli di un elettromagnete » (st.). — 21) « Sulle anomalie

del fenomeno Zeeman. Replica al dott. M. Tenani » (st.). — 22) « Sul fenomeno Majorana nei campi oscillatori » (st.). — 23) « Sulle forze quasi-elastiche dovute ai movimenti Browniani » (st.). — 24) « Variazioni periodiche di resistenza dei filamenti metallici sottili resi incandescenti con correnti alternate e deduzione delle loro proprietà termiche a temperatura elevata » (st.). — 25) « Azioni elettromagnetiche dovute agl' ioni dei metalli deviati dalla trajettoria normale per effetto di un campo » (st.). — 26) « Lo studio sperimentale del fenomeno di Hall e la teoria elettronica dei metalli » (st.). — 27) « Sul calore specifico dei metalli a temperature elevate » (st.). — 28) « Ricerche magneto ottiche » (st.).

3. Garbasso Antonio. 1) « Ricerche su le scariche oscillanti, con applicazioni alla teoria dell'analisi spettrale e alla telegrafia senza filo. Le scariche oscillanti nei sistemi di conduttori complessi ecc. (st.). — 2) « La struttura degli atomi materiali » (st.). — 3) « Eccitatori di Hertz con spettro d'emissione a più righe » (st.). — 4) « Il miraggio » (st.). — 5) Trajettorie e onde luminose in un mezzo isotropo qualunque » (st.). — 6) Trajettorie e onde luminose ln un particolare mezzo isotropo e non omogeneo » (st.). — 7) « Modelli per la superficie d'onda del miraggio » (st.). — 8) « Sopra il problema più generale dell'ottica » (in collaborazione con Guido Fubini) (st.). — 9) « Su la teoria degli spettri a doublets » (st.). — 10) « Il moto di un elettrone nel campo magnetico » (st.). — 11) « Geometria e cinematica del fenomeno di Zeeman » (st.). — 12) « Sopra un particolare fenomeno di diffusione » (st.). — 13) « Sopra una vecchia esperienza di Bennet e Volta » (in collaborazione con Giovanni Vacca (st). — 14) « Su la diffusione del potenziale elettrostatico nell'aria » (in collab. Id.) (st.). — 15) « Su la polarizzazione rotatoria dei raggi di forza elettrica » (st.). — 16) « Su la derivazione delle correnti a regime variabile » (st.). — 17) « Id. Id. seconda comunicazione » (st.). — 18) « L'emissione della luce » (st.). — 19) « Fisica d'oggi, filosofia di domani » (st.).

4. Zoccoli Alfredo. « Apparecchi fisici » (ms.).

CORRISPONDENZA

Il dott. Filippo De Filippi, a mezzo del Presidente Blaserna, presenta all'Accademia una sommaria Relazione sul progetto d'una esplorazione scientifica da compiersi in una estesa ed elevata regione del Karakoran, esplorazione che sarebbe da lui capitanata col concorso di specialisti in geografia di posizione e in geofisica. Il dott. De Filippi unisce uno schizzo sommario della regione, che sarebbe il campo delle ricerche e chiede l'appoggio specialmente morale dell'Accademia.

Il Presidente, mentre mette in bella luce i meriti del De Filippi, compagno di quasi tutte le grandi esplorazioni compiute dal Duca degli Abruzzi, encomia vivamente il progetto, all'attuazione del quale il De Filippi ha già ottenuto da Istituti esteri grosse sovvenzioni, si compiace che una spedizione con concorso internazionale sia guidata da un Italiano e composta di studiosi italiani, e propone che l'Accademia dia il suo pieno appoggio morale al progetto, aggiungendo un piccolo contributo economico.

La Classe approva all'unanimità la proposta del Presidente.

La Relazione del dott. De Filippi, ridotta a forma di Nota per i Rendiconti, sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

E. M.

PRESENTAZIONI DI LIBRI

CONCORSI A PREMI

CORRISPONDENZA

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 5 gennaio 1913.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

RELAZIONI DI COMMISSIONI

PERSONALE ACCADEMICO

Segue in terza pagina.

(*) Questa Nota sarà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 19 gennaio 1913.* N. 2.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 19 gennaio 1913.

Volume XXII.° — Fascicolo 2°

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademiadei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

I. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 19 gennaio 1913.

F. D'Ovidio Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Geologia. — *L'arcipelago di Malta*. Nota II del Socio C. De Stefani.

Disposizioni ed età degli strati terziarii.

Come si vede, gli orizzonti da me stabiliti sono più particolareggiati ed alquanto più numerosi di quelli riconosciuti dal Fuchs e successivamente ammessi dagli altri. Nell'insieme però, stratigraficamente, e paleontologicamente, essi formano un tutto inscindibile, ed in questa idea mi avvicino alle opinioni di Spratt, Adams e Cooke, piuttosto che a quella del Fuchs. Invero, gli strati non hanno uno spessore uniforme, ma sono piuttosto masse prevalentemente marnose, nelle quali alternano ripetutamente lenti argillose di variabili dimensioni, con intercalazioni e sovrapposizioni di calcari a *Nulliporae* secondo lo stato del fondo marino.

La scogliera del calcare a *Nulliporae* ha una direzione meridiana. Riunendo le zone 3 e 7 con brevi intercalazioni di marne, e meno ancora di argille, essa occupa la parte orientale di Gozo, fondata sulle argille n. 2, troncata dal mare verso E, passante a marne e argille verso il mare, allora più profondo ad O, e ricoprendo pur ivi di lieve mantello tutti gli altri strati, allorchè il fondo, pel riempimento formato da essi, divenne più alto.

A sud di Gozo, nella parte occidentale di Malta, la scogliera fondata su marne con lievi alternanze argillose, molto calcaree ad O. meno calcaree

ad est, si attenuava per via dei fondali leggermente aumentati, e solo per l'ulteriore empimento di questi li copriva con mantello uniforme. La scogliera è troncata dalla denudazione ad E, fa passaggio alla marne calcaree ad ovest.

In generale sembra che durante il periodo di deposizione di questi terreni il livello dei mari nella regione rimanesse quasi stazionario, verificandosi solo lento riempimento, e conseguente diminuzione di fondali per opera degli scarsi depositi terrosi allotigeni e principalmente per l'accumularsi dei microrganismi autigeni animali e vegetali.

Nell'insieme i terreni si sono poi sollevati nella stessa posizione reciproca nella quale si erano depositati; cioè presso a poco orizzontalmente, quasi che l'emersione avesse avuto luogo per abbassamento del mare, piuttosto che per sollevamento di terre. Nondimeno, alcune ondulazioni, forse pur esse originali, si possono osservare nei varî sensi. In Gozo, gli strati più antichi, gli unici assai spostati, appaiono ad E., e quelli sovrastanti si innalzano verso O, e scendono poi nell'insieme leggermente a S-O e a N-E, quasi che l'isola rispondesse a un debole anticlinale dilungato da O-N O. a E-S E. Nello stesso tempo, almeno due ampie ondulazioni aventi direzione presso a poco ortogonale alla precedente, cioè con l'asse maggiore diretto da E ad O, si manifestano.

La più settentrionale è fra la pendice S di Gozo e quella N di Malta, lungo le quali si notano fugacemente sul mare le argille n. 2, e potrebbe credersi che lo Stretto, fra Malta e Comino, rispondesse all'erosione del leggerissimo anticlinale di quelle argille. L'altra, a raggio ancora più ampio, è in Malta fra le colline delle Torri l'Ahmar a N della Baia di Mellieha o della Salina, e le più alte colline calcaree situate fra le Baie di Fomm ir Rih e della Maddalena. Anche in questa ondulazione le argille n. 2, con varî strati di marna intercalata, formano lo strato inferiore, e parimenti scompaiono regolarmente, con leggerissima pendenza, sotto i calcari n. 3.

Una debole piega secondaria è formata dai calcari n. 3 della Vittoriosa, sopra i quali si adagiano le marne n. 4 scendenti con leggera pendenza a N-O, verso il Porto Grande di Valletta, le cui origini, come quella delle insenature vicine, non sono facili a spiegare; non si potrebbe ricorrere al concetto di una formazione per antiche valli sommerse, poichè non v'è alcuno indizio della prosecuzione delle medesime in mare. Forse potrebbe spiegarle la abrasione di strati d'argilla n. 5, sovrastanti alle marne, dei quali però non è rimasta alcuna traccia. Del resto il Porto di Malta somiglia a quello di Brindisi, aperto in terreni litologicamente simili, ma di età diversa.

Il Murray, seguìto da Cooke, Gulia ed altri, secondo il vecchio concetto dei geologi, pone, come si disse, linee di grandiose faglie ovunque dirupi di rocce diverse sovrincombano ad altre più basse (*Grand Fault* di Malta fra le Baie di Fomm ir Rih e della Maddalena; faglie di S. Paolo

e quelle della Mellieha nella parte settentrionale di Malta), o anche là dove per semplici rapporti stratigrafici vengono a contatto terreni diversi (Grand Fault di Gozo): ma, come già si disse, l'esame delle linee di contatto non giustifica quel modo di vedere. Bensì lungo i littorali in Gozo ad O intorno a Cala Dueira, nell'estremo S-E fra la Baia di Migiarro e Ras il Cala dove lo scoglio detto la Gebla tac Cimul è costituito da calcari n. 3, franati a fianco di quelli del n. 2: in Malta a N-E, fra le baie della Mellieha e di S. Paulo, dove strati di calcari n. 3 sono, in più tratti, scoscesi di fianco alle argille n. 2 minate dal mare; ad O nei colli di Ben Gemma ed in altri punti, per la corrosione marina delle coste, si formano frane, talora ragguardevoli, con relativi scoscendimenti e faglie locali. Ciò prescindendo dalle solite faglie parziali, alte qualche metro, le quali si trovano in tutti gli strati, anche nell' interno.

I terreni descritti furono considerati appartenere al Terziario, e segnatamente al Miocene. Secondo il Fuchs, gli strati da me indicati coi numeri 1, 2, 3, 4 apparterrebbero alla parte inferiore del Miocene: anzi i calcari nn. 1, 3 sarebbero attribuiti al Miocene inferiore od Oligocene, come quelli di Castelgomberto e Sangonini nel Vicentino, di Dego, Carcare, Belforte in Liguria; mentre le marne n. 4 sarebbero messe al pari degli strati di Schio, cioè dell'Aquitaniano. Gli altri terreni sarebbero messi nel Miocene medio o superiore che dir si voglia; e, più precisamente, le argille n. 2, unite a quelle n. 5, nel *Tortoniano*, alla pari delle argille di Baden nel Viennese; le sabbie verdi n. 6 sono equiparate alle sabbie di Neudorf e Pötzleinsdorf nel Viennese, ed i calcari n. 7 al calcare della *Leitha* nel Bacino di Vienna o piano *Elveziano*. Più tardi il Fuchs, fondandosi sull'*Aturia Aturi* e sul *Pecten denudatus Reuss*, forse una delle tante forme del suo *P. Koheni*, ovunque comune in Malta, equipara le argille n. 5, e quelle n. 2 ad esse riunite allo *Schlier* o *Langhiano*, che sarebbe la parte inferiore del Miocene medio; ma osservisi intanto che parte di quelli strati sta sotto ai supposti Oligocene e Aquitaniano dello stesso autore. Siffatta divisione di piani non mi sembra dunque accettabile nella sua integrità.

Che il calcare inferiore n. 1 di Ras il Kala appartenga all' Oligocene ovvero al piano di Schio, non si può per ora affermare: ma tutti gli strati sovrastanti appartengono ad una medesima età geologica, cioè al Miocene detto medio da alcuni, superiore da altri.

Pure il Duncan, studiando i coralli di Malta, li attribuì tutti al Miocene superiore. Infatti le argille n. 2, sottostanti alle marne ed a calcari che il Fuchs riteneva Oligocenici, contengono già quel *Pecten Koheni* Fuchs che insieme con le sue molteplici variazioni (*P. De Stefanii* Ugolini, *P. Pasinii* Meneghini, *P. flabellum* Ug., *P. Vinassai* Ug., *P. Manassei* Ug., e forse anche *P. placenta* Fuchs indicato dall'A. pure a Malta) si ripete negli strati superiori fino alle argille n. 6, e contraddistingue anche altrove il Miocene

che io ed altri diciamo medio, e precisamente la plaga del *Langhiano*, nome al quale i geologi francesi, per insufficiente cognizione dei terreni delle Langhe e del resto d'Italia, hanno sostituito quello di *Burdigaliano*, plaga cioè di mare profondo da 300 a 1000 *fathoms* secondo il Murray. Inoltre nelle stesse argille n. 2 il Fuchs cita fossili di pretta plaga *Tortoniana*, cioè di zona pelagica non molta profonda, fra i 50 e i 300 *fathoms*; sebbene poi egli ultimamente equipari le dette argille allo *Schlier* del bacino di Vienna: cioè pure al *Langhiano*. A maggiore ragione sono da equiparare allo *Schlier* o *Langhiano*, non già all'*Aquitaniano* come fa il Fuchs, le marne successive n. 4: anzi il Gregory ha affermato che i numerosi Echini, trovati in queste, hanno molti caratteri a comune con lo *Schlier* del Bacino di Vienna e d'Italia. Come poi ha mostrato lo Stefanini ([1]), neanche può accettarsi l'attribuzione all'Aquitaniano riservata dal Gregory per la parte inferiore delle marne stesse.

La diversità della roccia marnosa o argillosa dipende, sembra, dalla eccessiva abbondanza delle foraminifere nelle marne, dalla relativa scarsità nelle argille, ma in parte da minor profondità del mare. Terreni assolutamente identici alle marne Maltesi per carattere litologico e per fossili si trovano nel Langhiano del Leccese in Puglia, ed in Sardegna, e si ripetono insieme con tutti gli altri strati Maltesi nel triangolo S-E della Sicilia. Così nel Tortoniano di Calabria, delle Romagne, dell'Emilia, di Toscana, del Piemonte, dei dintorni di Vallona in Albania, troviamo argille e fossili identici specialmente a quelli del n. 2 di Malta.

I calcari n. 3, che già vedemmo star sopra, non già sotto alle argille n. 2 del Langhiano o Tortoniano, almeno per quanto risguarda le località di Ben Gemma e di Forte Ricasoli, non appartengono all'Oligocene, bensì all'Elveziano.

Le sabbie verdi a *Heterostegina* e *Globigerinae* n. 6 fanno già passaggio alla zona *Elveziana* e si potrebbero paragonare ai conglomerati serpentinosi delle colline di Superga presso Torino; come i calcari a *Nulliporae* superiori n. 7 e quelli inferiori n 3, equiparati dal Fuchs al *Leythkalk*, sono tipici rappresentanti della plaga *Elveziana* appartenente alla zona delle *Laminariae*, originata a profondità di 20 a 50 *fathoms*, e sono paragonabili in gran parte, p. es., ai calcari di Rosignano e delle Parrane nei Monti Livornesi.

Prescindendo dai calcari inferiori n. 1, si avrebbe così, secondo lo schema dei geologi sistematici, una alternativa di piani *Tortoniano* con passaggio a *Langhiano* o *Burdigaliano* (n. 2), *Elveziano* (n. 3), *Langhiano* (n. 4), *Langhiano* con passaggio al *Tortoniano* (n. 5), *Elveziano* di nuovo (nn. 6 e 7). Questa successione, come già ho dimostrato altrove per tante altre regioni,

([1]) G. Stefanini, *Echinidi del Miocene medio dell'Emilia*. (*Palaeontographia Italica*, vol. XV, 1909, pag. 105, nota 1ª).

non è quella teoretica, la quale supporrebbe il passaggio, dal basso all'alto, del *Langhiano*, all'*Elveziano*, al *Tortoniano*.

Ricordiamo, però, che le scogliere a *Lithothamnium* dell'*Elveziano* durarono nei bassi fondi per quasi tutto il periodo degli strati miocenici Maltesi, e che ad esse segnano passaggio e si interpongono lateralmente gli strati *Langhiani* e *Tortoniani* depositati a profondità maggiori: la quale circostanza non era completamente sfuggita nemmeno al Fuchs. Si ha quindi anche in questo fatto una riprova che quei piani teoretici stabiliti dagli autori, principalmente sull'esempio del Mayer, sono semplici *facies* di profondità marittima diverse, fra loro equivalenti e che possono essersi succedute in ordine diverso, secondo le circostanze morfologiche, batometriche e topografiche.

La determinazione dell'età fatta col mezzo degl'invertebrati marini risponde a quella che si può fare per mezzo dei vertebrati. Pur lasciando i Pesci, le cui specie si estendono ad ampio spazio e a tempi geologici assai lunghi, e lasciando le Foche, gli *Hoplocetus*, gli *Zeuglodon*, le due specie di *Tomistoma* (*champsoides* Owen, *gandense* Hulke) fossili nelle marne, alcuni dei quali sono distintivi del *Langhiano* del Leccese e di Sardegna, il *Mastodon angustidens* Cuv. ritenuto tale con dubbio da Leith-Adams, ma con certezza, come egli mi disse, dal Forsyth-Major, delle stesse marne designa in Europa i piani superiori del Miocene medio a Sansan nell'Orleanese, in Ungheria.

Lo stesso *Procerorolus* o *Dicroceras* delle sabbie verdi del Ghelmus a Gozo è un tipo proprio dei più alti strati del Miocene, medio.

Ecco perciò l'ordine degli strati di Malta, quale è da me proposto, cominciando dall'alto:

7. Calcari superiori a *Nulliporae*. Elveziano.
6. Sabbie verdi. Elveziano.
5. Argille turchine superiori. Langhiano con passaggio al Tortoniano.
4. Marne a *Globigerinae*. Langhiano.
3. Calcari inferiori a *Nulliporae Amphisteginae* e *Orbitoides*. Elveziano.
2. Argille turchine inferiori. Tortoniano con passaggio al Langhiano.
1. Calcari inferiori di Ras il Kala. Aquitaniano od Elveziano.

Terreni recenti.
Supposta recente unione di Malta con altre terre.

Mancano nelle isole terreni rappresentanti del Pliocene.

Parimente terreni Postpliocenici marini emersi non se ne conoscono, ad eccezione delle recentissime alluvioni e dei depositi di dune talora con frammenti di molluschi marini mescolati a conchiglie terrestri all'uscita

delle più basse vallette, ad oriente di Malta, alla Marsa e nelle valli quasi palustri del suo estremo settentrionale; ma la facile disgregabilità delle rocce e gli appicchi prodotti dal rapido addentrarsi del moto ondoso spiegano a sufficienza la mancanza di depositi marini recenti, sollevati a formar corona intorno al Gruppo. Infatti le prove di arretramento delle pendici di fronte al mare se ne trovano dovunque; ma non sono così probanti gli scarsi indizî di una recente o attuale depressione del suolo citati dal Murray e da altri, come l'esistenza di cavità supposte artificiali sotto il livello del mare a Marsa Scirocco nell'estremo meridionale di Malta.

La corrosione marina con molto maggiore efficacia, data la grande lunghezza del tempo trascorso, potrebbe spiegare la mancanza della corona di terreni Pliocenici attorno a Malta, come intorno alle isole di Sardegna e di Corsica, le quali pure si ergevano in mezzo ad un mare Pliocenico attestato dai depositi che si trovano ad una certa distanza nelle adiacenti isolette. Tutto al più, la mancanza di depositi Pliocenici sopragiacenti al Miocene potrebbe far ritenere che le isole del Gruppo Maltese, come certamente la Corsica e la Sardegna, nei loro limiti attuali fossero completamente emerse e asciutte sopra il Mare Pliocenico.

Se sono sconosciuti strati marini del Postpliocene, abbondano invece nelle caverne, nelle brecce, nella terra rossa superficiale (*tal hamri*), fossili terrestri del Postpliocene antico, cioè Molluschi per lo più frammentizî, Rettili (una grande Lucertola, due Testuggini d'acqua dolce, una delle quali gigantesca), qualche Anfibio, Uccelli (*Cygnus Falconeri* e parecchi altri), *Arvicolae*, Roditori grossi almeno quanto una lepre, Ippopotami e specialmente Elefanti nani (*E. Mnaidrensis* Leith-Adams, *E. Melitensis* Falconeri *E. Falconeri* Busk, ritenuto una varietà del precedente) alti fra uno e due metri, che il Pohlig ritiene essere semplice razza dell' *E. antiquus* Falc., attestanti l'esistenza di terre emerse e di stagni probabilmente littorali. Di carnivori si trovano resti incerti, attribuiti ad un *Ursus* e ad un Canide; così fra gli erbivori si trovarono solo resti di un piccolo Cervo ritenuto il *C. barbarus*, e si trovarono in strati recenti, probabilmente contemporanei all'uomo preistorico come contemporanei furono forse anche i mammiferi precedenti.

Durante la mia permanenza era stata scoperta alla Seiba fra Krendi e Imkabba o Micabba, presso altri luoghi ossiferi già noti, una fessura piena di frantumi rocciosi e di terra rossa nelle marne, con ossa di *Elephas, Mioxus, Cygnus Falconeri*, falangi della gigantesca *Testudo*.

Probabilmente durante il Miocene medio i fondali rispondenti allo odierno gruppo Maltese, e così quelli simili della Sicilia meridionale dai quali sorgevano le eruzioni basaltiche della Val di Noto, si presentavano in mezzo al Mediterraneo con estensione per lo meno doppia della terra Maltese odierna, presso a poco come oggi si presentano il Banco dell'Adventure

e quelli, un poco più fondi, di Medina e Skerki fra la Sicilia e l'Africa, degradando a maggiori profondità verso l'esterno.

Infatti, doppio della periferia odierna delle isole è il banco che oggi si estende a profondità di 50 fathoms a est dell'isola principale.

È verosimile che questo banco risponda ad un terrazzamento o piattaforma sottomarina, prodotta dall'avanzarsi dell'erosione marina a scapito di una terra avente precedentemente l'estensione dell'odierno basso-fondo.

Dal Miocene medio in poi, senza calcolare eventuali oscillazioni avvenute nei tempi geologici intermedii, una emersione di almeno 827 piedi (La Maddalena presso Casal Dingli) più 50 fathoms, costituita da reale sollevamento del suolo o in parte forse da depressione dell'Oceano, ha rialzato la regione.

Questa emergeva almeno durante il Postpliocene, avvicinandosi pure forse ad altri banchi così emersi o ad isolotti vulcanici verso la Sicilia.

La terra Postpliocenica, per lo meno doppia dell'attuale, avrebbe albergato i grossi Vertebrati terrestri notati in Malta, ed una vegetazione atta a sostentarli, favorita da alquanto maggiore umidità di clima e da precipitazioni acquee poco più abbondanti di quelle odierne.

Nelle brecce e nelle caverne sono talora ghiaie alluvionali, tutte di origine locale, ma scarse e non accennanti a corsi d'acqua ragguardevoli provenienti più o meno da lontano. Specialmente Gozo presenta solchi vallivi abbastanza profondi, per via della natura delle rocce assai facilmente erodibili; ma tutti hanno rispondenza nelle piccole colline delle due isole, e non accennano a provenienza di fuori. La stessa morfologia non dà indizio che l'estensione della terra Postpliocenica fosse tanto maggiore di quella attuale.

Ammettono tutti la riunione del gruppo Maltese con l'Africa e con la Sicilia, e la supposizione fondano sull'estensione dei bassi-fondi intermedii a quelle regioni e sulla Fauna dei grossi vertebrati e specialmente sui Mammiferi postpliocenici. Ma per attribuire a corrosione di una precedente terraferma e ad un terrazzamento l'origine dei fondali di 100 fathoms che uniscono Malta alla Sicilia, cioè ai terreni Miocenici aventi eguale natura del Capo Passero, e in generale, del Siracusano, le difficoltà sono ben maggiori di quelle occorrenti a spiegare l'erosione dei fondi di 50 fathoms circostanti a Malta.

Quei geologi che prestano fede alle faglie chilometriche ed agli sprofondamenti, cui altri oggi sostituisce sistemi altrettanto iperbolici: quelli, una volta stabilita un'idea, trovano facilmente il modo di comprovarla. Ma chi si attiene a metodo più positivo procede più cauto ed ammette per lo meno l'incertezza e l'ignoranza quando una osservazione diretta non rafforzi la ipotesi.

Se nel Gruppo non si trovano terreni marini pliocenici e postpliocenici, se ne trovano però tutto intorno: costeggiano tutta la Mauritania, e la Libia; circondano tutta la Sicilia, della quale solo si può ritenere emergessero come isole alcune coste settentrionali, e coprono quasi tutta la parte meridionale di questa. Anche recentemente il Nelli [1] notava che Lampedusa è formata da depositi organogenici, prettamente marini, di basso-fondo lontano da spiaggie, del postpliocene inferiore.

Si può dubitare dunque che Malta e Gozo fossero già emerse nel Pliocene, e che fossero più estese d'ora; ma si deve escludere che mai fossero unite alla Sicilia, ancora non esistente, o all'Africa. Bensì esistevano forse altri gruppi di isolotti sedimentarî o vulcanici intermedî.

Come è da aspettarsi, la flora attuale, salvo qualche rara varietà, è comune con le regioni Mediterranee vicine. Così dicasi degl'insetti e in generale della scarsa fauna introdotta volontariamente o involontariamente, ovvero portata con facili mezzi di trasporto dall'uomo dopo la distruzione della fauna locale. Nondimeno sono peculiari al gruppo per massima parte i molluschi, essendochè sieno sedentarî e meno facilmente soggetti ad esser trasportati da un luogo all'altro. Questo isolamento delle forme sedentarie indigene attuali è indizio di non recente isolamento geografico.

Peculiari all'isola furono quasi tutti i vertebrati fossili nel Postpliocene. La scarsità di erbivori mostra che la vegetazione arborea era poco fiorente, come oggi, per la scarsità delle pioggie, sebbene forse minore d'oggi, e di acque fuori delle paludi littorali attestate da testuggini d'acqua dolce e da anfibii. La grande scarsità di felini, è in rapporto con la rarità di erbivori e con le grandi dimensioni di roditori i quali, come oggi i conigli, vivono anche là dove non sono acque correnti. L'*Hippopotamus Pentlandi* Mayer fu rinvenuto fossile su presso che tutti i littorali circummediterranei, ed il più piccolo *H. melitensis* F. Major fu trovato in Creta. Si tratta di specie che vivevano evidentemente sul mare, buone nuotatrici, atte a recarsi, in circostanze favorevoli, da un'isola all'altra. Così dovrebbe dirsi del *Cygnus Falconeri* cui sarebbero da paragonare i *Cygnus* trovati nel postpliocene della Campagna romana e, sebbene in terreni più recenti, in Liguria.

Dei due Elefanti nani continentali, discendenti dalle specie plioceniche, l'*E. melitensis* fu trovato anche in Sicilia: ma sono varietà dell'*E. antiquus*, che si estese dall'Europa alle Indie, diventate localmente nane per l'isolamento. I due *Mioxus*, per converso, assai grossi, e, come i *Myolagus* sardo-corsi, discendenti, a traverso il Pliocene, da tipi miocenici, sono speciali all'isola.

Se durante il Postpliocene vi fosse stata qualche comunicazione col continente Europeo, sia pure con la Sicilia, con Creta, col continente Africano,

[1] B. Nelli, *Il postpliocene di Lampedusa*. (Boll. d. Soc. geol. N. XXX, 1912, p. 815.

non sarebbero mancati esemplari di quella fauna quaternaria così distintiva che fu comune ed i cui discendenti in gran parte sono ancora comuni a tutte le terre continentali circummediterranee, salvo là dove la presenza dell'uomo la ha limitata o fatta scomparire. Invece la presenza di quelle specie esclusive e la mancanza delle altre comuni è proprio la conferma del perfetto isolamento del gruppo Maltese, già provato dalle altre circostanze. Le dette specie, sia nell'ingrandimento delle une, sia nel rimpiccolimento delle altre, accennano alla loro volta che le terre Maltesi nel Postpliocene non dovevano essere eccessivamente più estese di oggi. La derivazione da tipi pliocenici, di quelle specie Maltesi autonome, come tante specie sardo-corse che rimontano fino al Miocene, confermano pur forse che quelle terre già emergevano durante il Pliocene.

Per qual via poi, in tempi pliocenici, così lontani, simili tipi di Vertebrati possano esser venuti ad abitare terre nuovamente emergenti dal mare, senza necessità che quelle terre fossero direttamente connesse con altri Continenti dei quali non si ha traccia, questo è un problema risolubile in molti modi, ma non in modo tale da uscire dal campo delle semplici ipotesi non suscettibili di prova diretta.

Morfologia.

Carattere delle coste di tutto il Gruppo è quello di essere ripidissime, sovente come muri a picco creati dall'uomo: e ciò si deve alla corrosione marina attivissima assai più di ogni altra causa devastatrice. Ne conseguono la ripidezza e la relativa profondità di ogni vallecola o *Uied* più esterna; lo che è pure, secondo me, in rapporto col sollevamento permanente piuttosto che con un abbassamento di tutto il gruppo, ad onta del continuo arretramento delle coste medesime.

La morfologia interna di Gozo è assai diversa da quella di Malta, a cagione della assai maggiore estensione ed altezza degli strati argillosi n. 5, tanto più facilmente erodibili degli altri.

Gli strati, che sono orizzontali in ambedue le isole, in Gozo sono suddivisi da ampie ma talora assai precipitose e strette valli, quali in Malta si trovano quasi solo limitate alla periferia. I colli di Gozo hanno perciò l'aspetto dei *toneri* di Sardegna, delle *ambe* Abissine e delle *kalaat* di Tunisia. Per via della più profonda erosione, il paesaggio ha un aspetto che i geologi, direbbero *vecchio*, ma il geografo Davis *giovanile*. Invece Malta coi suoi strati assai più compatti ha, nell'insieme, aspetto più pianeggiante: serba cioè, dopo la lunghissima età geologica del Postpliocene, quell'aspetto di *peneplaine*, che non fu in tal caso, come vuole il Davis, l'ultimo risultato della azione delle forze distruggitrici atmosferiche ma il punto di partenza di una terra novellamente emersa. Da quel primitivo *peneplaine* si allontanò e si

allontana sempre più Gozo, non già vi si avvicina, come crederebbero i geografi seguaci del Davis. Le differenze litologiche e morfologiche portano pure notevoli differenze nell'agricoltura e nell'aspetto del paesaggio sempre verde e lieto nelle stagioni opportune in Gozo, d'apparenza secca e deserta in Malta.

Sulle superficie dei calcari, ma pure delle marne, tanto calcarifere e tanto porose e permeabili, si verificano nelle isole fenomeni carsici importanti, sebbene non tanto estesi e più superficiali che non nei calcari del Carso Istriano e d'altrove, anche per la assai maggiore scarsità presente — parrebbe, anche passata — delle precipitazioni acquee.

Dove il calcare è più compatto, la superficie è conformata a *Karren*. Le cavità circolari nelle marne presso il mare della Makluba a Crendi in Malta e di Calavad Dueira in Gozo, descritte da Spratt e da altri, hanno probabilmente origine carsica, sebbene si tratti di rocce non esclusivamente calcaree, quindi, non eccessivamente permeabili; come ha origine carsica la gola del Caura presso Ras di Dueira, traversata dalla riunione di tre brevi ma profondissimi solchi vallivi presso la loro uscita nel mare, e molte delle caverne e fessure nelle marne e nei calcari che ricettarono brecce ossifere del Postpliocene [1].

[1] Questo vidi a Malta da geologo, ma non mi passaron d'occhio altre cose che hanno rapporti stretti con la geografia, benchè solo apparentemente lontanissimi da la geologia: cioè le città, che sono le più meridionali prettamente europee, e la civiltà cittadina e lo stile rinascimento della Valletta prettamente italiani, e il popolo delle campagne, unico popolo arabo di religione rigorosamente cattolica, parlante l'unico dialetto arabo rappresentato da caratteri romani, con suolo, clima, modi di raccolta dell'acqua, di coltivazione e, credo io, con tradizionali costumanze civili e giuridiche prettamente arabe, ma adatte alla coltura ed alla civiltà europea, anzi italiana, fonti di nuove ed inesauribili ricerche e comparazioni all'accurato indagatore.

Matematica. — *Sopra le funzioni permutabili di 2ª specie.* Nota del Corrispondente G. Lauricella.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sopra un nuovo aspetto della formula integrale di Fourier.* Nota del dott. LUCIANO ORLANDO, presentata dal Corrispondente A. DI LEGGE.

In un manoscritto inedito dell'ing. G. Giorgi e della sig.^{na} L. Pisati [1] è contenuto un metodo molto intuitivo per giungere alla formula integrale di Fourier. Consideriamo la nota relazione

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y\lambda^2}\, d\lambda = \sqrt{\frac{\pi}{y}}\,.$$

In base a questa, se $\varphi(o)$ rappresenta una costante, possiamo subito scrivere

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(o)\, e^{-y\lambda^2}\, d\lambda = \varphi(o) \sqrt{\frac{\pi}{y}}\,.$$

Ora consideriamo l'integrale

$$\mathrm{I} = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\lambda)\, e^{-y\lambda^2}\, d\lambda\,,$$

e l'espressione $\mathrm{I}\sqrt{y} - \varphi(o)\sqrt{\pi}$; quest'espressione vale

$$\sqrt{y} \int_{-\infty}^{\infty} [\varphi(\lambda) - \varphi(o)]\, e^{-y\lambda^2}\, d\lambda,$$

cioè anche

$$\sqrt{y} \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} [\varphi(\lambda) - \varphi(o)]\, e^{-y\lambda^2}\, d\lambda + \sqrt{y} \int_{-\infty}^{-\varepsilon} [\varphi(\lambda) - \varphi(o)]\, e^{-y\lambda^2}\, d\lambda + $$
$$+ \sqrt{y} \int_{\varepsilon}^{\infty} [\varphi(\lambda) - \varphi(o)]\, e^{-y\lambda^2}\, d\lambda\,.$$

Con larghissime condizioni relative a $\varphi(\lambda)$ per $\lambda = \pm\infty$, i due ultimi termini sono infinitesimi per $y = \infty$. Circa il primo termine, supponendo la continuità di $\varphi(\lambda)$ per $\lambda = 0$, si può scrivere la seguente relazione

$$\left| \sqrt{y} \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} [\varphi(\lambda) - \varphi(o)]\, e^{-y\lambda^2}\, d\lambda \right| < \eta \sqrt{y} \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} e^{-y\lambda^2}\, d\lambda < \eta \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\, dx\,,$$

cioè $< \eta\sqrt{\pi}$, dove η è infinitesimo per λ infinitesimo.

[1] I lavori che la sig.^{na} Laura Pisati potè comporre nella breve sua vita hanno un'impronta di generalità grandissima, quasi mistica. « Da chiuso morbo combattuta e vinta », ella non ebbe tempo di affermare in modo più accessibile la potenza del suo singolare ingegno.

Rimane dunque stabilita la formula

$$\varphi(o) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \lim_{y=\infty} \sqrt{y} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\lambda)\, e^{-y\lambda^2}\, d\lambda .$$

Impiegando ora la nota identità

$$e^{-y\lambda^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi y}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\xi^2}{4y} + i\xi\lambda}\, d\xi ,$$

si ottiene

$$(1) \qquad \varphi(o) = \frac{1}{2\pi} \lim_{y=\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\lambda)\, d\lambda \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\xi^2}{4y} + i\xi\lambda}\, d\xi .$$

Con opportune condizioni relative a $\varphi(\lambda)$, noi vediamo che la (1) coincide colla formola integrale di Fourier. Un mio recente risultato sulla permutabilità dei limiti ([1]) ne permette in alcuni casi una facile discussione. Se il campo d'esistenza di $\varphi(\lambda)$ fosse un intervallo finito, allora basterebbero ben ampie condizioni sulla $\varphi(\lambda)$. La continuità in zero non è neanche essa strettamente necessaria; infatti, spezzando opportunamente gli integrali, si vede subito che $\varphi(o)$ può nella (1) essere sostituita dalla media

$$\frac{\varphi(+o) + \varphi(-o)}{2} .$$

Matematica. — *Sulle equazioni integrali.* Nota di JOSEPH PÉRÈS, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

1. Nella sua Memoria, *Questioni generali sulle equazioni integrali* ecc. (Rend. della R. Accad. dei Lincei, 20 febbraio 1910), il professore Volterra ha ottenuto il risultato generale seguente:

Sia una relazione implicita per rapporto alla incognita ζ

$$(1) \qquad \zeta = \varphi(\zeta_1 , \zeta_2 , \dots \zeta_n , \zeta),$$

dove φ *è una funzione analitica delle variabili*

$$\zeta_1 , \zeta_2 , \dots \zeta_n , \zeta ,$$

([1]) *Quelques observations nouvelles sur la continuité des series.* Annaes da Academia polytechnica do Porto, tomo VII (1912). Ivi si parla, è vero, delle serie, ma si può leggervi un teorema generale sui limiti. A titolo di evidente rettifica, osserviamo che ivi la relazione $R_n < \varepsilon$ va intesa $|R_n| < \varepsilon$.

nell'intorno della origine, che manchi di termine costante e di termine di 1º grado in ζ; *è classico che la* (1) *ha una soluzione*

$$(2) \qquad \zeta = \psi(\zeta_1, \zeta_2, \dots \zeta_n)$$

funzione analitica intorno alla origine e senza termine costante. Se adesso si sostituiscono alle $\zeta_1, \zeta_2, \dots \zeta_n, \zeta$ *funzioni finite e permutabili di 1ª specie* $f_1, f_2, \dots f_n, f$, e si interpretano i prodotti come operazioni di composizione di 1ª specie, *le due serie*

$$\varphi(\overset{*}{f_1}, \overset{*}{f_2}, \dots \overset{*}{f_n}, \overset{*}{f}) \quad , \quad \psi(\overset{*}{f_1}, \overset{*}{f_2}, \dots \overset{*}{f_n})\ (^1)$$

sono convergenti, qualunque siano le funzioni $f_1, f_2, \dots f_n, f$; *e l'equazione integrale*, di tipo assai generale,

$$f = \varphi(\overset{*}{f_1}, \overset{*}{f_2}, \dots \overset{*}{f_n}, \overset{*}{f}),$$

*ha l'*UNICA SOLUZIONE

$$f = \psi(\overset{*}{f_1}, \overset{*}{f_2}, \dots \overset{*}{f_n}).$$

In questa Nota io mi propongo di mostrare che questo risultato si estende al caso generale in cui le funzioni $f_1, f_2, \dots f_n, f$ non sono permutabili, come l'aveva preveduto il prof. Volterra.

2. Avremo da considerare delle serie (con coefficienti numeri ordinarî) dei prodotti e potenze delle *variabili non permutabili* $\zeta_1, \zeta_2, \dots \zeta_n, \zeta$. Le denoteremo con [ ]: per esempio

$$(3) \qquad \varphi[\zeta_1, \zeta_2, \dots \zeta_n, \zeta] = a + b\zeta_1 + c\zeta_2 + \cdots + d\zeta_1^2 + e\zeta_1\zeta_2 + \\ + f\zeta_2\zeta_1 + g\zeta_2^2 + \cdots,$$

denotando

$$\varphi(\zeta_1, \zeta_2, \dots \zeta_n, \zeta)$$

la serie

$$(4) \qquad a + b\zeta_1 + c\zeta_2 + \cdots + d\zeta_1^2 + (e+f)\zeta_1\zeta_2 + g\zeta_2^2 + \cdots$$

ottenuta dalla precedente supponendo che le $\zeta_1, \zeta_2, \dots \zeta_n, \zeta$ siano numeri ordinarî, dunque permutabili.

Chiameremo

$$(3') \qquad \Phi[\zeta_1, \zeta_2, \dots \zeta_n, \zeta] = \alpha + \beta\zeta_1 + \gamma\zeta_2 + \cdots + \delta\zeta_1^2 + \varepsilon\zeta_1\zeta_2 + \\ + \varphi\zeta_2\zeta_1 + \chi\zeta_2^2 + \cdots$$

(¹) Ove le stelle indicano appunto che i prodotti rappresentano composizione di 1ª specie.

la serie ottenuta sostituendo nella (3), ai coefficienti $a, b, c, \ldots$, i loro moduli $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$

Finalmente avremo

$$(4') \qquad \Phi(\zeta_1, \zeta_2, \ldots \zeta_n, \zeta) = \alpha + \beta\zeta_1 + \gamma\zeta_2 + \cdots + \delta\zeta_1^2 + + (\varepsilon + \varphi)\zeta_1\zeta_2 + \chi\zeta_2^2 + \cdots$$ [1].

La serie (3) *sarà detta* REGOLARE intorno alla origine $\zeta_1 = \zeta_2 = \cdots = = \zeta_n = \zeta = 0$ *quando, intorno alla origine, la* (4') *sarà convergente.*

3. Ciò premesso, sia una relazione implicita

$$(\mathrm{I}) \qquad \zeta = \varphi[\zeta_1, \zeta_2, \ldots \zeta_n, \zeta]$$

dove φ è regolare nel senso precedente e non abbia nè termine costante nè termine in ζ. Io dico che:

1°) Si può trovare uno sviluppo unico

$$(\mathrm{II}) \qquad \zeta = \psi[\zeta_1, \zeta_2, \ldots \zeta_n]$$

delle variabili non permutabili $\zeta_1, \zeta_2, \ldots \zeta_n$ *che soddisfi formalmente la equazione* (I) *e non abbia termine costante.*

La dimostrazione è la stessa che nella teoria classica delle funzioni implicite. Si vede subito che un coefficiente della ψ si esprime con i coefficienti delle φ e con quelli dei termini della ψ di grado inferiore *mediante sole addizioni e moltiplicazioni.*

2°) *Questo sviluppo è regolare nel senso precedente.*

Infatti, la serie ordinaria (cfr. n. 2)

$$\Phi(\zeta_1, \zeta_2, \ldots \zeta_n, \zeta)$$

è, per ipotesi, convergente per $\zeta_1, \zeta_2, \ldots \zeta_n, \zeta$ abbastanza piccole. Risulta allora della teoria ordinaria delle funzioni implicite che l'equazione ordinaria

$$\zeta = \Phi(\zeta_1, \zeta_2, \ldots \zeta_n, \zeta)$$

ha la soluzione analitica intorno alla origine, a coefficienti positivi e senza termine costante

$$\zeta = b(\zeta_1, \zeta_2, \ldots \zeta_n).$$

Ma l'equazione

$$\zeta = \Phi[\zeta_1, \zeta_2, \ldots \zeta_n, \zeta]$$

[1] La $\Phi(\zeta_1, \zeta_2, \ldots \zeta_n, \zeta)$ non è in generale dedotta dalla $\varphi(\zeta_1, \zeta_2, \ldots \zeta_n, \zeta)$ sostituendo ai coefficienti $a, b, \ldots (e + f)$ i loro moduli.

avrà per soluzione formale una serie

$$\zeta = b[\zeta_1, \zeta_2, \dots \zeta_n] \text{ (}^1\text{)}$$

che è maggiorante ([2]) della (II). Peraltro la

$$b[\zeta_1, \zeta_2, \dots \zeta_n]$$

ha i suoi coefficienti positivi: dunque la serie che, colle notazioni del n. 2, scriveremo $B(\zeta_1, \zeta_2, \dots \zeta_n)$ risulta identica alla $b(\zeta_1, \zeta_2, \dots \zeta_n)$. Quest'ultima serie è convergente, e quindi la

$$b[\zeta_1, \zeta_2, \dots \zeta_n]$$

è *regolare*. Dunque lo è anche la

$$\text{(II)} \qquad \psi[\zeta_1, \zeta_2, \dots \zeta_n].$$

4. Questo risultato generale contiene appunto quel che volevo dimostrare.

Sostituendo nella (I), *a* $\zeta_1, \zeta_2, \dots \zeta_n, \zeta$, *le funzioni non permutabili* $f_1, f_2, \dots f_n, f$, *si ottiene una equazione integrale che ha un senso qualunque siano le funzioni finite* $f_1, f_2, \dots f_n, f$ *perchè* φ *è regolare. La soluzione di questa equazione è data dallo sviluppo* (II) *dove si fa la stessa sostituzione: sviluppo convergente, qualunque siano le funzioni finite* $f_1, f_2, \dots f_n, f$, *perchè* ψ *è regolare.*

5. Rimane adesso da dimostrare che l'equazione integrale non può avere altra soluzione che quella già trovata.

Perciò si impiegherà il metodo sviluppato, nel caso permutabile, dal prof. Volterra ([3]).

Questo metodo è fondato sul seguente lemma:

Siano ζ_1, ζ_2 due variabili *non permutabili* e $\zeta = \zeta_1 - \zeta_2$: si ha

$$\text{(III)} \qquad \zeta_1^{n+1} - \zeta_2^{n+1} = \zeta_1^n \zeta + \zeta_1^{n-1} \zeta \zeta_2 + \zeta_1^{n-2} \zeta \zeta_2^2 + \cdots + \zeta \zeta_2^n.$$

Per il nostro caso bisognerà aggiungere:

Se non si tratta più di

$$\zeta_1^{n+1} - \zeta_2^{n+1},$$

ma, per esempio, di

$$\varphi \zeta_1^2 \psi \zeta_1^3 \chi \zeta_1^{n-4} - \varphi \zeta_2^2 \psi \zeta_2^3 \chi \zeta_2^{n-4},$$

([1]) Il legame fra $b(\zeta_i)$ e $b[\zeta_i]$ è quello esposto al n. 2: se nella $b[\zeta_i]$ si suppone che le ζ_i siano numeri ordinarî permutabili, si trova la $A(\zeta_i)$.

([2]) Estendendo un poco il senso della parola « maggiorante », si dirà che $a\zeta_1 + b\zeta_1\zeta_2 + c\zeta_2\zeta_1 + \dots$ è maggiorante di $a'\zeta_1 + b'\zeta_1\zeta_2 + c'\zeta_2\zeta_1 + \dots$ se $a \geq |a'|, b \geq |b'|$ $c \geq |c'|, \dots$

([3]) Vedi le lezioni fatte alla Sorbonne, *Sur les fonctions de Ligne* (Gauthiers-Villars, 1913).

dove φ, χ, ψ, sono funzioni variabili non permutabili, la formola (III) si applica sempre, dopo avere sostituito ad un termine come $\zeta_1^{n-2}\zeta\zeta_2^2$ il termine

$$\varphi\zeta_1^2\psi\zeta_1^3\chi\zeta_1^{n-7}\zeta\zeta_2^2 .$$

6. Dopo queste spiegazioni, non ci sono più difficoltà per dimostrare l'unicità della soluzione. La trattazione della equazione integrale del n. 4 rimane così completa.

Prima di terminare osserviamo che analoghe considerazioni si possono sviluppare per le equazioni integro-differenziali.

In un'altra Nota [1] ho mostrato l'interesse che presentano le equazioni integrali dove appariscono parecchie specie di composizione. I resultati precedenti sussisterebbero anche se si supponesse che le f_i fossero delle funzioni che, nella mia Nota, chiamo a_α e b_γ.

Matematica. — *Sulle funzioni permutabili di seconda specie.* Nota IV di LUIGI SINIGALLIA, presentata dal Corrisp. G. LAURICELLA.

5. Col metodo ora indicato poichè $n > q > q_1 > \cdots$ è certo che si giungerà ad un nucleo iterato F_k di ordine k la cui espressione sarà data dalla (15) e tale che il determinante $|B_{i,h}^{(k)}|$ sarà diverso da zero. Ora se si pone

$$(16)\quad \left\{\begin{aligned} & B_{i,h}^{(k,0)} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = h \\ 0 & \text{se } i \neq h \end{cases} \qquad B_{i,h}^{(k,1)} = B_{i,h}^{(k)} \\ & B_{i,h}^{(k,\rho)} = \sum_{r=1}^{q_{k-3}} B_{i,r}^{(k,1)} B_{r,h}^{(k,\rho-1)} \qquad \begin{pmatrix} i, h = 1, \dots q_{k-3} \\ \rho = 1, 2, \dots \end{pmatrix}, \end{aligned}\right.$$

il nucleo $F_{k+\rho-1}$ iterato, di ordine $k+\rho-1$ avrà l'espressione

$$(17)\qquad F_{k+\rho-1}(x, y) = \sum_{i,h=1}^{q_{k-3}} B_{h,i}^{(k,\rho)} \varphi_i^{(k-2)}(x)\, \psi_h^{(k-2)}(y) .$$

Infatti la (17) sussiste per $\rho = 0$ e per $\rho = 1$ poichè per tali valori di ρ coincide rispettivamente colle (14), (15): inoltre supposta la (17) vera pel valore ρ, da essa si deduce

$$F_{k+\rho}(x, y) = \sum_{i,r=1}^{q_{k-3}} B_{r,i}^{(k,\rho)} \varphi_i^{(k-2)}(x) \times$$

$$\times \left\{ \sum_{h=1}^{q_{k-3}} \frac{B_{h,r}^{(k)}}{\lambda_h} \psi_h(y) + \sum_{\sigma=0}^{k-3} \sum_{\tau=1}^{q_{\sigma-1}-q_\sigma} \frac{B_{q_\sigma+\tau,r}^{(k)}}{\lambda_{q_\sigma+\tau}} \psi_{q_\sigma+\tau}(y) \right\},$$

[1] *Résolution des problèmes aux limites relatifs à une équation intégro-différentielle* (Rendiconti di Palermo, 1913).

ossia per la (12)

$$F_{k+\rho}(x\,,y)=\sum_{i,r,h=1}^{q_{k-3}} B_{h,r}^{(k)}\,B_{r,i}^{(k,\rho)}\,\varphi_i^{(k-2)}(x)\times$$

$$\times\left\{\frac{\psi_h(y)}{\lambda_h}+\sum_{\sigma=1}^{k-3}\sum_{\tau=1}^{q_{\sigma-1}-q_\sigma}\frac{\mu_{h,\tau}^{(k-3,k-\sigma-3)}}{\lambda_{q_\sigma+\tau}}\,\psi_{q_\sigma+\tau}(y)\right\},$$

e per le (11), (16)

$$F_{k+\rho}(x\,,y)=\sum_{i,h=1}^{q_{k-3}} B_{h,i}^{(k,\rho+1)}\,\varphi_i^{(k-2)}(x)\,\psi_h^{(k-2)}(y)\,;$$

cioè la (17) sussiste anche pel valore $\rho+1$.

Dunque considerando il nucleo $F_k(x\,,y)$ come una forma bilineare nelle $2q_{k-3}$ variabili $\varphi_i^{(k-2)}(x)$, $\psi_i^{(k-2)}(y)$, il nucleo $F_{k+\rho-1}(x\,,y)$ è la potenza ρ^{ma} del nucleo $F_k(x\,,y)$. L'equazione caratteristica del nucleo $F_k(x\,,y)$ è dunque

$$\Omega^{(k)}(s)\equiv\begin{vmatrix} B_{11}^{(k)}-s\,, & B_{12}^{(k)} & ,\dots & B_{1,q_{k-3}}^{(k)} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ B_{q_{k-3},1}^{(k)}\,, & B_{q_{k-3},2}^{(k)}\,, & \dots & B_{q_{k-3},\,q_{k-3}}^{(k)}-s \end{vmatrix}=$$

$$=b_1^{(k)}+b_2^{(k)}s+\cdots+b_{q_{k-3}+1}^{(k)}s^{q_{k-3}}=0\,;$$

e se $\chi^{(k)}(s)$ è il massimo comun divisore di tutti i minori di ordine $q_{k-3}-1$ del determinante $\Omega^{(k)}(s)$, e

$$\theta^{(k)}(s)=\frac{\Omega^{(k)}(s)}{\chi^{(k)}(s)}=a_1^{(k)}+a_2^{(k)}s+\cdots+a_\tau^{(k)}s^{\tau-1}\,,$$

l'equazione del minimo ordine cui soddisfa il nucleo $F(x\,,y)$ sarà

(18) $$a_1^{(k)}\,F_{k-1}(x\,,y)+a_2^{(k)}\,F_k(x\,,y)+\cdots+a_\tau^{(k)}\,F_{k+\tau-2}(x\,,y)=0\,.$$

Invece se $\chi^{(k)}(s)=1$ cioè se i divisori elementari del determinante $\Omega^{(k)}(s)$ sono potenze di basi tutte diverse fra loro, l'equazione del minimo ordine cui soddisfa il nucleo $F(x\,,y)$ è

$$b_1^{(k)}\,F_{k-1}(x\,,y)+b_2^{(k)}\,F_k(x\,,y)+\cdots+b_{q_{k-3}+1}^{(k)}\,F_{q_{k-3}+k-1}(x\,,y)=0\,;$$

ed essendo $q_1\leqq q-1$; $q_2\leqq q-2\,,\dots$ si avrà $q_{k-3}+k-1\leqq q+2$.

6. Si può facilmente vedere che quando ha luogo la (18), il nucleo $F_{k+\tau-3}(x\,,y)$ non differisce da una combinazione lineare omogenea a coeffi-

cienti costanti di $F_{k-2}, F_{k-1}, \dots F_{k+\tau-4}$ che per una soluzione $\Phi(x, y)$ comune alle equazioni

$$(19) \qquad \int_a^b F(x, s)\, \Phi(s, y) ds = 0 \quad ; \quad \int_a^b \Phi(x, s)\, F(s, y)\, ds = 0.$$

Per convincersene, basta notare che, essendo, per la (18),

$$F_{k+\tau-2}(x, y) = \sum_{i=1}^{\tau-1} \varrho_i\, F_{k+i-2}(x, y),$$

le funzioni

$$F_{k+\tau-3}(x, y) \quad , \quad \sum_{i=1}^{\tau-1} \varrho_i\, F_{k+i-3}(x, y),$$

sono due soluzioni delle equazioni

$$\int_a^b F(x, s)\, k(s, y)\, ds = \int_a^b k(x, s)\, F(s, y)\, ds = F_{k+\tau-2}(x, y).$$

II. — Le funzioni permutabili col nucleo dato.

7. Abbiamo visto (Nota I) che quando il determinante D è diverso da zero, la funzione più generale permutabile col nucleo (1) è data da

$$K(x, y) = K_1(x, y) + \Phi(x, y),$$

ove $\Phi(x, y)$ è la soluzione generale comune alle equazioni (19) e

$$(20) \qquad K_1(x, y) = \sum_{i,h=1}^{n} a_{i,h}\, \varphi_i(x)\, \psi_h(y)$$

essendo le $a_{i,h}$ delle costanti che soddisfanno alle n^2 equazioni

$$(21) \qquad \lambda_i \sum_{r=1}^{n} A_{hr}\, a_{ir} - \lambda_h \sum_{r=1}^{n} A_{ri}\, a_{rh} = 0 \qquad (i, h = 1, \dots n).$$

Consideriamo ora le forme bilineari

$$A = \sum_{i,h=1}^{n} \frac{A_{h,i}}{\lambda_h} x_i\, y_h \quad ; \quad B = \sum_{i,h=1}^{n} \lambda_i\, a_{i,h}\, x_i\, y_h ;$$

poichè

$$AB = \sum_{i,r,h=1}^{n} A_{ri}\, a_{rh}\, x_i\, y_h \quad ; \quad BA = \sum_{i,r,h=1}^{n} \frac{\lambda_i}{\lambda_h} A_{hr}\, a_{ir}\, x_i\, y_h ,$$

se le costanti $a_{i,h}$ soddisfanno alle (21) si ha $AB = BA$ e viceversa. Dunque la determinazione della funzione $K_1(x, y)$ si riduce alla determinazione delle forme bilineari B permutabili colla forma A; od anche, come ha notato il prof. Volterra, alla determinazione delle sostituzioni lineari

$$v_i = \lambda_i \sum_{r=1}^{n} a_{i,r} u_r \qquad (i = 1, \dots n)$$

permutabili colla sostituzione

$$v_i = \sum_{r=1}^{n} \frac{A_{ri}}{\lambda_r} u_r ; \qquad (i = 1, \dots n),$$

ricerca questa compiuta dal sig. Voss e dai proff. Volterra e Nicoletti ([1]).

8. Nel caso generale in cui non si faccia alcuna ipotesi nei coefficienti $A_{i,h}$, nel caso cioè in cui $D \neq 0$ ed i divisori elementari del determinante caratteristico $\Omega(s)$ (Nota III, § 3) sono potenze di basi tutte diverse fra loro, si può esprimere $K_1(x, y)$ per mezzo dei nuclei iterati del nucleo dato: come si può riconoscere partendo dalla formola data a pag. 568 della Nota I per i coefficienli $a_{i,h}$.

Ponendo per brevità di scrittura

$$\begin{vmatrix} A_{i_1 h_1} & \dots & A_{i_1 h_s} \\ \dots & \dots & \dots \\ A_{i_s h_1} & \dots & A_{i_s h_s} \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} i_1, \dots i_s \\ h_1, \dots h_s \end{pmatrix},$$

$$H_s(x, y) = \sum_{i,h=1}^{n} \frac{\varphi_i(x)\, \psi_h(y)}{\lambda_i \lambda_h} \sum_{r_1 \dots r_s = 1}^{n} \frac{1}{\lambda_{r_1} \dots \lambda_{r_s}} \begin{pmatrix} h\, r_1 \dots r_s \\ i\, r_1 \dots r_s \end{pmatrix},$$

per la citata formola si ha

$$K_1(x, y) = c_1 F(x, y) + \sum_{s=0}^{n-2} \sigma_s H_s(x, y),$$

essendo c_1 e le σ delle costanti arbitrarie.

Ora poichè

$$\begin{pmatrix} h\, r_1 \dots r_s \\ i\, r_1 \dots r_s \end{pmatrix} = A_{hi} \begin{pmatrix} r_1 \dots r_s \\ r_1 \dots r_s \end{pmatrix} - \sum_{\tau=1}^{s} A_{hr_\tau} \begin{pmatrix} r_\tau\, r_1 \dots r_{\tau-1}\, r_{\tau+1} \dots r_s \\ i \quad r_1 \dots r_{\tau-1}\, r_{\tau+1} \dots r_s \end{pmatrix},$$

([1]) *Encyclopédie des sciences mathématiques* (Édition française), tomo I, vol. 2°, fasc. 4-5, pp. 517 e seg.

sarà

$$\sum_{r_1..r_s=1}^{n} \frac{1}{\lambda_{r_1}\dots\lambda_{r_s}} \begin{pmatrix} h\, r_1 \dots r_s \\ i\, r_1 \dots r_s \end{pmatrix} = \varrho_{s,0}\, \mathrm{A}_{hi} -$$

$$- s \sum_{\tau=1}^{n} \frac{\mathrm{A}_{h\tau}}{\lambda_\tau} \sum_{r_1..r_{s-1}=1}^{n} \frac{1}{\lambda_{r_1}\dots\lambda_{r_{s-1}}} \begin{pmatrix} \tau\, r_1 \dots r_{s-1} \\ i\, r_1 \dots r_{s-1} \end{pmatrix},$$

essendo $\varrho_{s,0}$ una costante indipendente dagli indici i, h. Analogamente si ha

$$\sum_{r_1..r_{s-1}=1}^{n} \frac{1}{\lambda_{r_1}\dots\lambda_{r_{s-1}}} \begin{pmatrix} \tau\, r_1 \dots r_{s-1} \\ i\, r_1 \dots r_{s-1} \end{pmatrix} = - \frac{\varrho_{s,1}}{s} \mathrm{A}_{\tau i} -$$

$$- (s-1) \sum_{\tau_1=1}^{n} \frac{\mathrm{A}_{\tau\tau_1}}{\lambda_{\tau_1}} \sum_{r_1 \dots r_{s-2}=1}^{n} \frac{1}{\lambda_{r_1}\dots\lambda_{r_{s-2}}} \begin{pmatrix} \tau\, r_1 \dots r_{s-2} \\ i\, r_1 \dots r_{s-2} \end{pmatrix};$$

quindi per le (2) della Nota III

$$\sum_{r_1..r_s=1}^{n} \frac{1}{\lambda_{r_1}\dots\lambda_{r_s}} \begin{pmatrix} h\, r_1 \dots r_s \\ i\, r_1 \dots r_s \end{pmatrix} = \varrho_{s,0}\, \mathrm{A}_{h,i}^{(2)} + \varrho_{s,1}\, \mathrm{A}_{h,i}^{(3)} +$$

$$+ s(s-1) \sum_{\tau=1}^{n} \frac{\mathrm{A}_{h\tau}^{(3)}}{\lambda_\tau} \sum_{r_1 \dots r_{s-2}=1}^{n} \frac{1}{\lambda_{r_1}\dots\lambda_{r_{s-2}}} \begin{pmatrix} \tau\, r_1 \dots r_{s-2} \\ i\, r_1 \dots r_{s-2} \end{pmatrix},$$

e continuando nello stesso modo si trova

$$\sum_{r_1..r_s=1}^{n} \frac{1}{\lambda_{r_1}\dots\lambda_{r_s}} \begin{pmatrix} h\, r_1 \dots r_s \\ i\, r_1 \dots r_s \end{pmatrix} = \varrho_{s,0}\, \mathrm{A}_{h,i}^{(2)} + \varrho_{s,1}\, \mathrm{A}_{h,i}^{(3)} + \dots + \varrho_{s,s}\, \mathrm{A}_{h,i}^{(s+2)},$$

denotando con $\varrho_{s,\tau}$ delle costanti indipendenti dagli indici i, h.

Abbiamo perciò

$$\mathrm{H}_s(x, y) = \sum_{r=1}^{s} \varrho_{s,r}\, \mathrm{F}_{r+2}(x, y) \qquad (s = 0, 1, \dots n-2),$$

ed infine

$$\mathrm{K}_1(x, y) = c_1 \mathrm{F}(x, y) + c_2 \mathrm{F}_2(x, y) + \dots + c_n \mathrm{F}_n(x, y),$$

essendo le c delle costanti arbitrarie. Dunque *nel caso generale in cui* $\mathrm{D} \neq 0$ *ed i divisori elementari del determinante caratteristico* $\Omega(s)$ *sono potenze di basi tutte diverse fra loro la funzione più generale della forma* (20) *permutabile col nucleo dato* (1) *è una combinazione lineare omogenea*

a coefficienti costanti del nucleo stesso e dei suoi nuclei iterati dei primi n ordini; nuclei che sono fra loro linearmente indipendenti [1]. *Ed in tal caso* (*anzi solo in tal caso*) *tutte le funzioni della forma* (20) *permutabili col nucleo dato* (1) *sono permutabili fra loro*, come ha notato il professore Volterra.

9. Supponiamo da ultimo che il determinante D sia nullo. In tal caso (Nota II) la funzione più generale permutabile col nucleo dato (1) si ottiene aggiungendo alla soluzione generale $\Phi(x, y)$ comune alle (19) una soluzione delle equazioni

$$\int_a^b F(x, s)\, K(s, y)\, ds = \int_a^b K(x, s)\, F(s, y)\, ds = K_1(x, y), \tag{22}$$

essendo ancora la $K_1(x, y)$ definita dalla (20) i cui coefficienti $a_{i,h}$ soddisfanno alle (21). Anche in tal caso siamo dunque condotti alla ricerca delle forme bilineari B permutabili colla forma A che ha però il determinante nullo.

Supposti ora noti i coefficienti $a_{i,h}$ la soluzione generale dell'equazione

$$\int_a^b F(x, s)\, K_2(s, y)\, ds = K_1(x, y),$$

si ha prendendo

$$K_2(x, y) = \sum_{i,h=1}^{n} \lambda_i\, a_{i,h}\, \psi_i(x)\, \psi_h(y) + \omega(x, y) - \\ - \sum_{i=1}^{n} \psi_i(x) \int_a^b \psi_i(s)\, \omega(s, y)\, ds\,;$$

mentre la soluzione generale dell'equazione

$$\int_a^b K_3(x, s)\, F(s, y)\, ds = K_1(x, y)$$

è data da

$$K_3(x, y) = \sum_{i,h=1}^{n} \lambda_h\, a_{i,h}\, \varphi_i(x)\, \varphi_h(y) + \theta(x, y) - \\ - \sum_{i=1}^{n} \varphi_i(y) \int_a^b \theta(x, t)\, \varphi_i(t)\, dt\,.$$

[1] Cecioni, *Sopra alcune operazioni algebriche sulle matrici*. Annali della Scuola normale superiore di Pisa, vol. 11, pag. 48 (1909).

Le $\omega(x, y)$, $\theta(x, y)$ che figurano nelle formole precedenti sono due funzioni arbitrarie integrabili nel campo (a, b).

E poichè le costanti $a_{i,h}$ soddisfanno alle (21), prendendo

$$\omega(x, y) = \sum_{i,h=1}^{n} \lambda_h \, a_{i,h} \, \varphi_i(x) \, \varphi_h(y) \; ; \; \theta(x, y) = \sum_{i,h=1}^{n} \lambda_i \, a_{i,h} \, \psi_i(x) \, \psi_h(y) ,$$

si ha $K_2(x, y) = K_3(x, y)$. Dunque nel caso che consideriamo la funzione più generale permutabile col nucleo dato (1) è

$$K(x, y) = \sum_{i,h=1}^{n} a_{i,h} \{ \lambda_h \, \varphi_i(x) \, \varphi_h(y) + \lambda_i \, \psi_i(x) \, \psi_h(y) \} -$$

$$- \sum_{i,r,h=1}^{n} \lambda_i \, A_{hr} \, a_{ir} \, \psi_i(x) \, \varphi_h(y) + \Phi(x, y) ,$$

essendo al solito $\Phi(x, y)$ la soluzione generale comune alle (19).

Matematica. — *Sur les fonctions permutables de 2ième espèce.* Nota di J. Soula, presentata dal Socio V. Volterra.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Geografia fisica. — *Piano generale di una spedizione scientifica nel Karakoram orientale coll'intento di esplorare e rilevare la porzione tuttora ignorata della catena e di compiere osservazioni sistematiche nei varii rami della fisica terrestre.* Nota del dott. Filippo de Filippi, presentata dal Socio P. Blaserna [1].

L'idea di questo piano di spedizione, germogliata nella mia mente durante la campagna di S. A. R. il Duca degli Abruzzi nel bacino del ghiacciaio Baltoro, maturò poi e prese consistenza e forma nel corso delle letture che dovetti fare per la preparazione della Relazione della detta campagna.

Non v'è forse altra regione della terra che offra allo studioso problemi così varî e così importanti, e non v'è alcun dubbio che una spedizione specialmente preparata ed organizzata per ricerche scientifiche riporterebbe una ampia messe di prezioso materiale per lo studio della fisica terrestre.

Nel concetto del piano qui sotto esposto, scopo principale della spedizione sono le ricerche di fisica terrestre; scopo accessorio e secondario è la

[1] Cfr. Rend. cl. sc. fis. mat. e nat. Seduta 5 gennaio 1913.

esplorazione geografica di una porzione del Karakoram del tutto ignota. Sebbene questo obbiettivo sia subordinato al primo, ne faccio precedere la descrizione, perchè con essa definisco bene la regione dove sono da eseguire le ricerche scientifiche. Del resto, il progetto deve considerarsi come un semplice abbozzo, destinato ad essere studiato minutamente in ogni sua parte, completato e reso più preciso nei varî capitoli, i quali per ora sono appena accennati. Ho soprattutto cercato di studiare un insieme di lavori collegati fra di loro in modo da utilizzare nel miglior modo le opportunità date dalla spedizione.

I. Esplorazione geografica. — La regione che mi propongo di esplorare giace ad est dei distretti visitati dal Duca degli Abruzzi e dal dottore Longstaff nel 1909.

In questo suo viaggio il Longstaff scoprì che il ghiacciaio Siachen (detto già Saichar, sorgente del fiume Nubra, un affluente dello Shyok, tributario dell'alto Indo) si estende molto più verso nord di quello che si credeva prima, e che la sua estremità superiore giace ad oriente ed a non grande distanza dal ghiacciaio Baltoro. Ne viene che il tratto corrispondente dello spartiacque indo-asiatico o catena Karakoram è situato circa 40 km. più a nord della posizione in cui era sino ad ora segnato sulle carte.

Il Duca degli Abruzzi, comparando le proprie osservazioni, fatte nello stesso estate dalla Sella Chogolisa, ai piedi della cresta orientale del Bride Peak, con quelle del Dr. Longstaff, venne alla conclusione che la catena principale spartiacque procede dal gruppo dei Gasherbrum all'Hidden Peak, e poi si curva verso est, dirigendosi al monte Teram Kangri, alla testata del ghiacciaio Siachen.

Tutta la porzione della catena Karakoram compresa fra il monte Teram Kangri ad occidente ed il passo Karakoram ad oriente, per una distanza rettilinea di oltre 70 km. è del tutto sconosciuta. Essa forma il limite settentrionale di una larga zona, compresa fra il fiume Nubra ad ovest, ed il corso superiore della Shyok ad est, le cui valli, i ghiacciai e le vette sono fino ad ora completamente inesplorate.

Di là dello spartiacque, a nord dello Siachen, e ad oriente del Baltoro, è indicato sulla carta il corso dell'Oprang, il principale tributario del fiume Yarkand. Ma la sua posizione è puramente ipotetica. Il col. Sir Francis Younghusband, il quale risalì parte della valle nel 1889, non ebbe il tempo nè i mezzi per fare un rilevamento neppure approssimativo di essa. Così è incertissima la posizione, la direzione e l'importanza della catena Aghil, pure scoperta dallo Younghusband, che forma il fianco destro della valle Oprang. Oggi non è ancora possibile collegare insieme gli schizzi topografici di Sir F. Younghusband, del dott. Longstaff e del Duca degli Abruzzi.

Questo è certo uno dei più vasti tratti delle regioni montuose della terra che rimane da esplorare, se si eccettua il Nepal-Himalaya, intieramente chiuso all'Europeo.

Il mio piano è di penetrare nella regione sconosciuta dalla alta valle Shyok, per uno dei vasti ghiacciai inesplorati che vi discendono da ovest, e che certamente devono condurre allo spartiacque principale del Karakoram.

Ove i tributari occidentali della valle Shyok non conducessero a passi della catena valicabili con coolies, la spedizione, dopo compiuto il lavoro esplorativo sui ghiacciai meridionali di questo tratto del Karakoram, attraverserebbe la catena più ad est, per il noto passo Karakoram, e, dopo aver rilevato le pendici settentrionali di quel tratto di catena Karakoram, già prima esplorato a sud, procederebbe verso ovest, per raggiungere la catena Aghil e la valle Oprang.

II. Geologia. — La spedizione del Duca degli Abruzzi ha accertato che una considerevole porzione della catena del Karakoram, contenente monti come il Broad Peak, i tre Gasherbrum, l'Hidden Peak ed il Golden Throne, è una formazione di roccie sedimentarie calcari. Le osservazioni del dottore Longstaff mostrano che questa importante formazione si continua ad est nella catena alla testata del ghiacciaio Siachen, fino al Teram Kangri. Sarebbe molto importante accertare l'estendersi ulteriore di questa formazione nella porzione sconosciuta del Karakoram ad est del Teram Kangri, ed eventualmente il suo collegarsi colle formazioni calcari osservate nelle vicinanze del passo Karakoram.

Un rilievo geologico anche soltanto approssimativo potrebbe gettare un po' di luce sulla oscura questione della origine e dell'età del sistema montuoso, e fornire dati per una divisione e classificazione razionali delle catene.

Le osservazioni che la spedizione del Duca degli Abruzzi ha potuto fare nel ghiacciaio Baltoro intorno all'aspetto particolare ed alle condizioni della sua fronte, alla velocità della sua corrente, alle formazioni caratteristiche sulla sua superficie, ecc., sono indicazioni dei molti problemi di glaciologia che un geologo può studiare con profitto in questa regione.

III. Fisica terrestre. — Questo è un campo di investigazione intieramente nuovo in tutta la regione compresa fra la catena dell'Himalaya e quella del Karakoram.

È allo studio il seguente piano di ricerche.

Gravità. — Mi propongo di estendere alla regione montuosa Himalaya-Karakoram le interessantissime osservazioni gravimetriche eseguite dall'Ufficio trigonometrico dell'India nei piani indiani a sud delle catene, facendo stazione in luoghi opportuni. Le osservazioni verrebbero eseguite col tripendolo di Sterneck opportunamente modificato per rispondere alle particolari condizioni di esperienza.

Magnetismo terrestre. — Determinazioni assolute dei tre elementi magnetici in un numero sufficiente di stazioni, eseguite coll'inclinometro e col teodolite magnetico.

Radiazioni ed elettricità atmosferica. — Dovendo la spedizione necessariamente svolgersi ad altezze considerevoli sul livello del mare, e trovarsi a più riprese ad altezze fra i 5000 ed i 6000 metri, dove predominano eccezionali condizioni meteoriche, riusciranno certo di grande importanza ricerche sistematiche intorno alle varie forme di radiazioni e lo studio degli elementi della elettricità atmosferica.

In questo campo è da ricordare la completa assenza di fenomeni elettrici sensibili (fulmini e tuoni, fulgoriti nelle roccie) nel Karakoram, accertata da tutti gli esploratori e confermata dalla spedizione del Duca degli Abruzzi.

Meteorologia — Saranno regolarmente eseguite le osservazioni meteorologiche cogli ordinarî strumenti da viaggio; barometro, psicrometro, termometri a massimo ed a minimo, ipsometro, anemometro, pluviometro portatile ecc.

Osservazioni che potrebbero fornire dati preziosi per lo studio dell'alta atmosfera si potrebbero fare con cervi volanti recanti gli apparecchi registratori. La costanza dei venti di sud-ovest fin dal giugno nell'alta atmosfera del Karakoram, osservata da noi durante la spedizione del Duca degli Abruzzi, favorisce singolarmente la buona riuscita di tali ricerche. Da una stazione intorno ai 6000 metri, svolgendo un filo di 3000 metri, si potrebbero raccogliere per ore consecutive, o per giorni intieri i dati meteorologici della atmosfera fra i 9.000 ed i 10.000 metri di altezza, in condizioni che non si sono potute finora realizzare.

Quest'ultimo progetto però importa così gravi difficoltà tecniche per il trasporto del materiale occorrente, ingombrante e pesantissimo, che la sua esecuzione è tuttavia molto incerta. Si farà in ogni modo uno studio dei venti con palloncini-piloti.

Onde potere adeguatamente svolgere un programma di lavori come quello sopra enunciato, la spedizione dovrebbe esser composta di un topografo, un geologo, due fisici, un meteorologo ed un meccanico-assistente, oltre allo scrivente, medico, organizzatore e direttore responsabile della spedizione. Due guide alpine, indispensabili per la spedizione, potrebbero essere sostituite da due alpinisti provetti, i quali potrebbero mettere a servizio dell'impresa la loro coltura e le eventuali speciali attitudini.

Ove i mezzi disponibili lo permettano, agli argomenti sopra enunciati si potrebbero utilmente aggiungere i seguenti:

a) Raccolta della flora e della fauna (specie minuta) della regione, fatta da un naturalista. Mentre i caratteri della regione rendono limitatissima la vita animale e vegetale, essi dànno uno speciale interesse alle specie che vi si possono trovare.

b) Studî etnologici ed archeologici, di speciale interesse in una regione come il Baltistan, dove la razza degli indigeni non è per anco accertata, e dove sono da investigare problemi interessanti intorno alle comunicazioni indo-asiatiche attraverso il Karakoram, che sono ancor oggi argomento di leggende e tradizioni locali. Non occorre insistere sull'importanza archeologica del Turchestan Chinese, dimostrata da varie recenti fortunatissime spedizioni.

L'itinerario della spedizione sarebbe il seguente:

a) Partire dall'Europa in principio di settembre e recarsi direttamente a Srinagar (Kashmir). Quivi, a sud della catena imalaiana, fare una prima serie completa di osservazioni geo-fisiche.

b) Attraversare la catena imalaiana per lo Zoji-La prima che esso sia bloccato dalle nevi invernali, e fare una serie di stazioni geo-fisiche nella valle Dras e nella valle dell'Indo fino a Skardu, la capitale del Baltistan.

c) Svernare a Skardu, occupando i mesi invernali in lavori scientifici nel bacino di Skardu e nel preparare la spedizione per la primavera.

La situazione geografica del Baltistan, cinto da ogni lato da altissime catene, che non si possono attraversare da grosse carovane se non tardi in primavera, rende necessario lo svernarvi, per approfittare di parte dell'autunno e di tutta intiera la buona stagione, altrimenti non si potrebbe disporre che di poche settimane, del tutto insufficienti per l'attuazione di un programma di lavoro come quello sopra esposto.

d) Partire da Skardu all'inizio della primavera, e risalire la valle dell'Indo sino a Leh, la capitale del Ladakh. Di qua, per la nuova strada carovaniera, rivolgersi a nord verso il Karakoram Pass. Lungo la via si faranno varie stazioni per studî gravimetrici e magnetici.

e) Giunta all'alta valle Shyok, la spedizione si dividerebbe. Il direttore della spedizione, col geologo, il topografo, e i due alpinisti, si rivolgerebbe al distretto inesplorato per compiere il programma esplorativo della spedizione.

Gli altri membri della spedizione, il fisico, il meteorologo, il naturalista, ecc., colla parte più pesante del bagaglio, seguirebbero la via carovaniera del Karakoram Pass, dirigendosi a Yarkand, e continuando le osservazioni geo-fisiche a nord del Karakoram.

f) Il ritorno in Europa avverrebbe nell'autunno per la via di Kashgar e della ferrovia transcaspiana. La durata della spedizione sarebbe quindi di 12-14 mesi.

L'itinerario descritto permette di fare due stazioni di osservazioni geofisiche continuate per lungo periodo di tempo, una invernale presso a Skardu, ed una estiva nei dintorni del Karakoram Pass. Inoltre, esso dà occasione di raccogliere una serie di osservazioni di fisica terrestre le quali, quando si

connettano con quelle già eseguite dai fisici inglesi nei piani del Punjab, formeranno una catena ininterrotta di dati dai piani Indiani a quelli del Turkestan Cinese attraverso l'intiera zona montuosa dell'Himalaya, del Baltistan (e Ladakh), e del Karakoram.

Se, all'epoca della spedizione, le condizioni interne del Turkestan Cinese fossero tali da renderne l'accesso difficile e la permanenza pericolosa a stranieri, la spedizione si limiterebbe ad esaurire il programma a sud del Karakoram.

Non mi nascondo le difficoltà da superare per mettere in esecuzione un programma così vasto, soprattutto per la questione del portaggio in un paese poco abitato, ed attraverso la vasta zona montuosa del tutto deserta. Però le osservazioni geo-fisiche, per le quali soprattutto occorre un pesante e complicato bagaglio scientifico, si dovranno fare su vie carovaniere, dove non è difficile raccogliere un numero sufficiente di coolies. Naturalmente si dovrà provvedere ad alleggerire la carovana, curando che vengano fatti depositi di viveri in luoghi acconci, ecc.

La buona riuscita di una simile spedizione è soprattutto legata alla cooperazione armonica e continua di tutti i suoi componenti. Ma faccio anche assegnamento sulla mia conoscenza dei luoghi e degli abitanti, e sull'ottima prova fatta dalla spedizione italiana del 1909 nel condurre e dirigere carovane di coolies. L'importanza di questo fattore è veramente grandissima ed essenziale.

Ottica. — *Una definizione quantitativa della « nitidezza » delle immagini reali.* Nota di Ugo Bordoni, presentata dal Corrisp. V. Reina.

1. La « *nitidezza* » delle immagini ottenibili per mezzo degli strumenti diottrici, e, in particolare, delle *immagini reali* date dagli obbiettivi fotografici o dai sistemi microfotografici, viene oggi intesa in senso decisamente *soggettivo* e *qualitativo*. Le varie definizioni della nitidezza che si conoscono partono tutte, difatti, dalla circostanza che il *potere risolvente* (Helmholtz) dell'occhio umano ha un limite il cui ordine di grandezza è 1′; ed a seconda che ammettono che l'immagine debba esser guardata in guisa che l'occhio faccia il minimo sforzo possibile di accomodamento (cioè alla distanza normale della visione distinta), oppure in guisa da ottenere, per quanto è possibile, la ricostituzione prospettica dell'oggetto (e quindi ad una distanza f eguale a quella fra il punto nodale posteriore del sistema diottrico ed il piano dell'immagine), ne deducono che l'immagine può dirsi *nitida* quando ad ogni punto luminoso dell'oggetto corrisponde nella riproduzione un piccolo disco di

diametro non superiore a *0,01* cm. (*Undeutlichkeitskreis*), oppure non superiore a circa *0,0003 . f* cm. (misurando *f* in cm.). Ma il carattere *particolare* di ciascuna delle due ipotesi ora accennate fa sì che nessuna delle definizioni che ne derivano possa essere assunta *in generale* senza dar luogo a conseguenze poco opportune od assurde; inoltre, come apparirà meglio in seguito, le definizioni stesse sono affatto *incomplete* ed incapaci di dare una idea esatta del valore della grandezza che implicitamente definiscono.

Lo scrivente si è perciò proposto di cercare una definizione *oggettiva* e *generale* della nitidezza, la quale avesse anche un contenuto quantitativo, permettendo così di *esprimere numericamente*, in una scala necessariamente convenzionale, ma razionale, *l'entità della nitidezza*: *la quale*, come lascia prevedere la teoria delle aberrazioni dei sistemi diottrici e come conferma ampiamente l'esperienza, *è diversa non solo da punto a punto dell'immagine, ma per uno stesso punto è diversa nelle varie direzioni.*

Sembra superfluo far notare esplicitamente l'utilità grande che ha il raggiungimento effettivo dell'accennato scopo, non solo per eliminare da questo punto dell'ottica applicata l'incertezza e l'indeterminazione che ora vi regnano, ma anche per il progredire della costruzione degli strumenti diottrici, offrendo un mezzo oggettivo per misurare sperimentalmente l'efficacia dei dispositivi adottati per ridurre le varie aberrazioni.

2. Le considerazioni contenute in questo e nei paragrafi che seguono, per quanto si riferiscano più specialmente al caso comune delle immagini fotografiche, sono evidentemente suscettibili di ovvia generalizzazione.

Si supponga di proiettare l'oggetto da riprodurre dal punto nodale anteriore del sistema diottrico su di un piano *P* normale all'asse ottico del sistema. Se *l'immagine reale che si ottiene dal sistema è simile, nel senso geometrico rigoroso della parola, alla proiezione su P dell'oggetto, si dirà,* per definizione di ovvia opportunità, *che l'immagine è perfetta; e che la nitidezza è ovunque infinitamente grande.* In realtà, l'esame attento della immagine fa riscontrare l'esistenza di numerose *deviazioni* dalla similitudine geometrica, le quali possono dividersi in due categorie: le une, di carattere *macroscopico*, dànno origine all'*aberrazione di distorsione*; le altre di carattere *microscopico*, dànno luogo alla *deficienza di nitidezza.* Le prime, che dipendono dal non mantenersi costante in tutta l'immagine il rapporto di similitudine (od anche dal non conservarsi eguali tutti gli angoli corrispondenti), hanno importanza generalmente minore; esse sono state oggetto di recente, da parte del Wandersleb [1], di laboriose e pregevolissime ricerche, condotte con criterî molto pratici che qualcuno potrebbe forse trovare lievemente empirici.

[1] *Ueber die Verzeichnungsfehler photographischer Objektive.* (Zeitschr. f. Instrumentenkunde, 1907, pp. 33 e 75).

Di natura e di origine molto più complessa sono le altre deviazioni, le quali si traducono essenzialmente in questo: che *gli elementi geometrici* (punti, linee) *dei quali può immaginarsi formato l'oggetto, non trovano nell'immagine elementi corrispondenti.* Le immagini delle linee di contorno degli oggetti (intersezioni del piano P col cono proiettante tangente al loro contorno apparente) sono sempre costituite, difatti, da *strisce di transizione* ad orli sfumati e di larghezza λ variabile, ma finita; e questo spiega perchè i particolari più minuti degli oggetti si dissolvano, per così dire, nella riproduzione.

Ora numerose esperienze dello scrivente, relative più specialmente al caso delle immagini fotografiche e compiute in condizioni assai diverse, hanno dimostrato che la larghezza λ non dipende, entro limiti assai estesi, nè dall'entità della differenza di illuminazione fra le due regioni dell'immagine separate appunto dalla striscia di transizione che si considera, nè dalla durata della *posa*, nè dal modo di condurre lo sviluppo e le altre operazioni fotografiche, nè dalla natura delle lastre sensibili adoperate; ma che dipende invece dalla posizione della striscia nel piano dell'immagine e dalla sua orientazione, oltrechè da altre ovvie circostanze (natura dell'obbiettivo, diametro del diaframma, ecc.). Tenuto perciò conto di questi risultati sperimentali e riconosciuto che la causa *diretta* della deficienza di nitidezza sta nella larghezza finita λ assunta dalle strisce di transizione e che la deficienza si accentua col crescere di λ, è sembrato naturale pensare alla misura oggettiva della deficienza per mezzo appunto di λ e quindi alla *misura oggettiva della nitidezza* per mezzo dell'inverso di λ. Ed un complesso di ovvie ragioni di opportunità persuade lo scrivente a proporre di *assumere come misura della nititidezza* v, *in un punto* K *di una immagine ed in una direzione generica* l, *l'inverso* $\frac{1}{\lambda}$ *della larghezza* λ (espressa in mm.) *della striscia di transizione passante per* K, *quando l'asse della striscia* (cioè la direzione del contorno) *sia in quel punto normale ad* l *e quando il passaggio dalla regione illuminata a quella oscura avvenga nel senso di* l.

La definizione ora proposta è accettabile solo quando riesca possibile una misura, sperimentale, sufficientemente sicura di λ. Ora di questo, veramente, lo scrivente in principio dubitava, riflettendo alla natura della striscia ed alla degradazione progressiva dei suoi orli; ma ha dovuto riconoscere, e con lui faranno certo la stessa constatazione quelli che vorranno provare, che il dubbio è assolutamente infondato se *la misura viene eseguita direttamente mediante un microscopio* (munito di reticolo mobile, uno dei fili del quale venga portato successivamente a coincidere con i due orli estremi della striscia) *di ingrandimento tale da risolvere decisamente l'immagine fotografica nei granellini di argento che la compongono* [1]. Esiste bensì,

[1] È sufficiente un ingrandimento di un centinaio di diametri.

com'è naturale, una incertezza di puntamento degli orli estremi della striscia, ma il suo ordine di grandezza è assai minore di λ, tanto che il λ può generalmente determinarsi con un errore inferiore al 5 % anche se per ogni orlo si prende la media di soli tre o quattro puntamenti consecutivi.

La ragione di questa relativamente notevole approssimazione dipende dalla circostanza che *al microscopio le variazioni di densità dell'immagine si traducono in variazioni della densità di distribuzione dei granellini di argento*; e di queste ultime l'occhio si accorge assai bene sia perchè esso fa, inconsciamente, come un computo statistico del numero di granellini per unità di area, sia perchè, specie se le due parti dell'immagine sono l'una molto chiara, l'altra molto scura, variazioni piccole di densità dell'immagine si traducono in variazioni relativamente assai grandi del numero di granellini di argento (nella parte più chiara) o del numero di intervalli liberi fra un granellino e l'altro (nella parte più scura) (1).

3. Stabilito come si possa definire e misurare la nitidezza di una immagine in un punto ed in una direzione, ne segue che se si misura la nitidezza nelle varie direzioni passanti per un punto, si potranno rappresentare i risultati sia con un diagramma di tipo *cartesiano* (assumendo come ascisse gli angoli β fatti dalle varie direzioni con una direzione origine e come ordinate le nitidezze ν corrispondenti), sia di tipo *polare* (portando come raggi vettori nelle diverse direzioni quantità proporzionali alle corrispondenti nitidezze). Quest'ultimo diagramma ha un significato geometrico che mostra la possibilità di arrivare alla precedente definizione della nitidezza per un'altra via (che però si presta meno per suggerire una misura delle ν). *Esso può difatti farsi derivare dalla « minima immagine completa » che possa ottenersi, di un punto luminoso, mediante una trasformazione per raggi vettori reciproci* (2).

Supposto centrato il sistema ottico, il *diagramma di nitidezza* sarà lo stesso per tutti i punti equidistanti dal centro dell'immagine, corrispondenti cioè ad *angoli di immagine* α eguali (chiamando α l'angolo che fa con l'asse ottico la congiungente il punto nodale posteriore del sistema col punto dell'immagine che si considera); e per avere la rappresentazione *completa* della nitidezza di una immagine si dovranno costruire i diagrammi per la semplice infinità di punti corrispondenti a valori diversi di α (praticamente per un certo numero di punti abbastanza vicini). Assumendo allora, in uno spazio cartesiano di rappresentazione a tre dimensioni α e β come due delle coordinate e la corrispondente nitidezza ν come terza coordinata, si verrà a definire una *superficie* di ampiezza finita, che costituirà la rappresentazione completa cercata. Tagliandola poi con una serie di piani $\nu =$ *costante* e

(1) Maggiori particolari sulle modalità del metodo di misura impiegato saranno contenute nel § 5 di una nota che comparirà fra breve nel « Nuovo Cimento ».

(2) Si vegga la citata Nota sul « Nuovo Cimento », § 3.

proiettando, parallelamente, sul piano α, β le linee di intersezione, si avià ancora la stessa rappresentazione con un diagramma piano, mediante il sistema delle linee $\nu = cost.$ (linee *isonitide*).

Per alcuni scopi pratici l'individuazione della nitidezza dell'immagine può farsi più semplicemente, evitando ricerche laboriose, mediante la conoscenza, in funzione di α, di due sole grandezze, ξ_r (*nitidezza radiale complessiva*) e ξ_t (*nitidezza tangenziale complessiva*), definite come segue in base alle ν_r, ν'_r (nitidezze in senso radiale centripeto e centrifugo), ed alle ν_t, ν'_t (nitidezze in senso tangenziale destrogiro e levogiro):

$$\xi_r = \frac{\nu_r \nu'_r}{\nu_r + \nu'_r} \quad ; \quad \xi_t = \frac{\nu_t \nu'_t}{\nu_t + \nu'_t}$$

Le grandezze ν e ξ sono in ovvia relazione con le definizioni soggettive della nitidezza già ricordate nel § 1.

4. Con i criteri esposti nei paragrafi precedenti lo scrivente ha studiato la nitidezza delle immagini fornite da 14 differenti obbiettivi fotografici dei quali ha potuto disporre per qualche tempo. Le ragioni di brevità che gli hanno impedito di estendersi sopra i particolari del metodo di misura adoperato, gli impediscono altresì di esporre, in questa Nota, i risultati degli studî accennati [1], i quali hanno confermato, a suo giudizio, l'opportunità delle definizioni e delle convenzioni contenute nei paragrafi 2-3; in quanto che le grandezze ν e ξ non solo si sono dimostrate capaci di definire in modo oggettivo e completo il grado di nitidezza dell'immagine ed il grado di perfezione dell'obbiettivo, ma altresì di mettere in rilievo il grado di correzione delle principali aberrazioni e di far rilevare nettamente l'esistenza di una imperfezione, generalmente insospettata, che ha entità *apprezzabile* nella maggior parte degli obbiettivi: la non perfetta centratura delle varie lenti componenti il sistema diottrico.

[1] I quali saranno esposti nel § 6 della Nota che comparirà nel « Nuovo Cimento ».

Chimica. — *Sulle soluzioni citrofosfatiche*. II. *La conduttività elettrica delle soluzioni acquose di acido citrico e fosforico* [1]. Nota di U. PRATOLONGO, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Proseguendo le indagini sulla costituzione delle soluzioni citrofosfatiche, di cui ho dato conto in una mia Nota precedente [2], ho fatto oggetto di ricerca la conduttività elettrica delle soluzioni acquose di acido fosforico e di acido citrico, in diverso rapporto, estendendo la ricerca all'acido arsenico, il cui comportamento di fronte all'acido citrico, come quello degli arseniati di fronte ai citrati, è del tutto analogo a quello dell'acido fosforico e dei fosfati, e, per confronto, all'acido cloridrico.

Il metodo fu già utilmente seguìto dal Magnanini [3] nello studio delle soluzioni acquose di acido borico e di alcuni acidi organici ossidrilati come di alcuni alcoli.

Con metodo analogo ho determinato la conduttività elettrica di una serie di soluzioni di acido fosforico, arsenico e cloridrico, in presenza, o meno, di acido citrico a diverse concentrazioni. Quale disposizione di misura ho usato un comune apparecchio Kohlrausch, a corrente alternata e telefono.

Delle soluzioni in esame si determinò ad un tempo la densità, il punto di congelamento e la conduttività specifica. Per rimanere nei limiti assegnati a questa Nota, espongo ora i risultati delle misure di conduttività, riservandomi di pubblicare i dati densimetrici e crioscopici in un lavoro, più completo, sull'argomento.

I dati che seguono sulla conduttività elettrica delle soluzioni esaminate, sono media di almeno tre determinazioni; l'errore probabile di ogni dato non supera 0,005.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Agraria della R. Scuola Superiore di Milano.

(2) Questi Rendiconti, *20*, I, 812.

(3) Gazz. Chim., *20*, 428, 441, 448, 453 [1890]; *21*, 215 [1891]; *22*, 541 [1892]; *23*, 451 [1893]; Atti Accad. Gioenia di Sc. Nat. [4], *5* [1892].

Soluzioni di acido citrico e cloridrico.

Numero d'ordine	Conc. dell'acido citrico $C_6H_8O_7+H_2O$ gr. mol. per litro	Conc. dell'acido cloridico HCl gr. mol. per litro	Conduttività specifica cm^{-1} Ohm^{-1} $H_{18}.10^3$
1	1.—	1.—	209
2	»	0.5	113
3	»	0.25	60.5
4	»	0.125	31 8
5	»	—	6.87
6	0.5	1.—	251
7	»	0.5	136
8	»	0.25	71.4
9	»	0.125	37.9
10	»	—	5.82
11	0.25	1.—	274
12	»	0.5	148
13	»	0.25	77.3
14	»	0.125	39.9
15	»	—	4.40
16	0.125	1.—	284
17	»	0 5	154
18	»	0.25	80.3
19	»	0.125	40.8
20	»	—	3.15
21	—	1.—	299
22	—	0.5	162
23	—	0.25	85.3
24	—	0.125	43.6 (1)

Soluzioni di acido citrico e fosforico.

Numero d'ordine	Conc. dell'acido citrico $C_6H_8O_7+H_2O$ gr. mol. per litro	Conc. dell'acido fosforico H_3PO_4 gr. mol. per litro	Conduttività specifica cm^{-1} Ohm^{-1} $H_{18}.10^4$
1	1.—	1.—	419
2	»	0.5	247
3	»	0.25	157
4	»	0.125	117
5	»	—	68.7
6	0.5	1.—	495
7	»	0.5	277
8	»	0.25	178
9	»	0.125	121
10	»	—	58.2
11	0.25	1.—	527
12	»	0.5	299
13	»	0.25	181
14	»	0.125	121
15	»	—	44.0
16	0.125	1.—	547
17	»	0.5	297
18	»	0.25	179
19	»	0.125	116
20	»	—	31.5
21	—	1.—	550
22	—	0.5	311
23	—	0.25	183
24	—	0.125	114 (2)

(1) I dati del Kohlrausch sulla conduttività elettrica equivalente delle soluzioni acquose d'acido cloridrico $\nu=1$ e $\nu=2$, sono $\Lambda=301$ e $\Lambda=327$, rispettivamente.

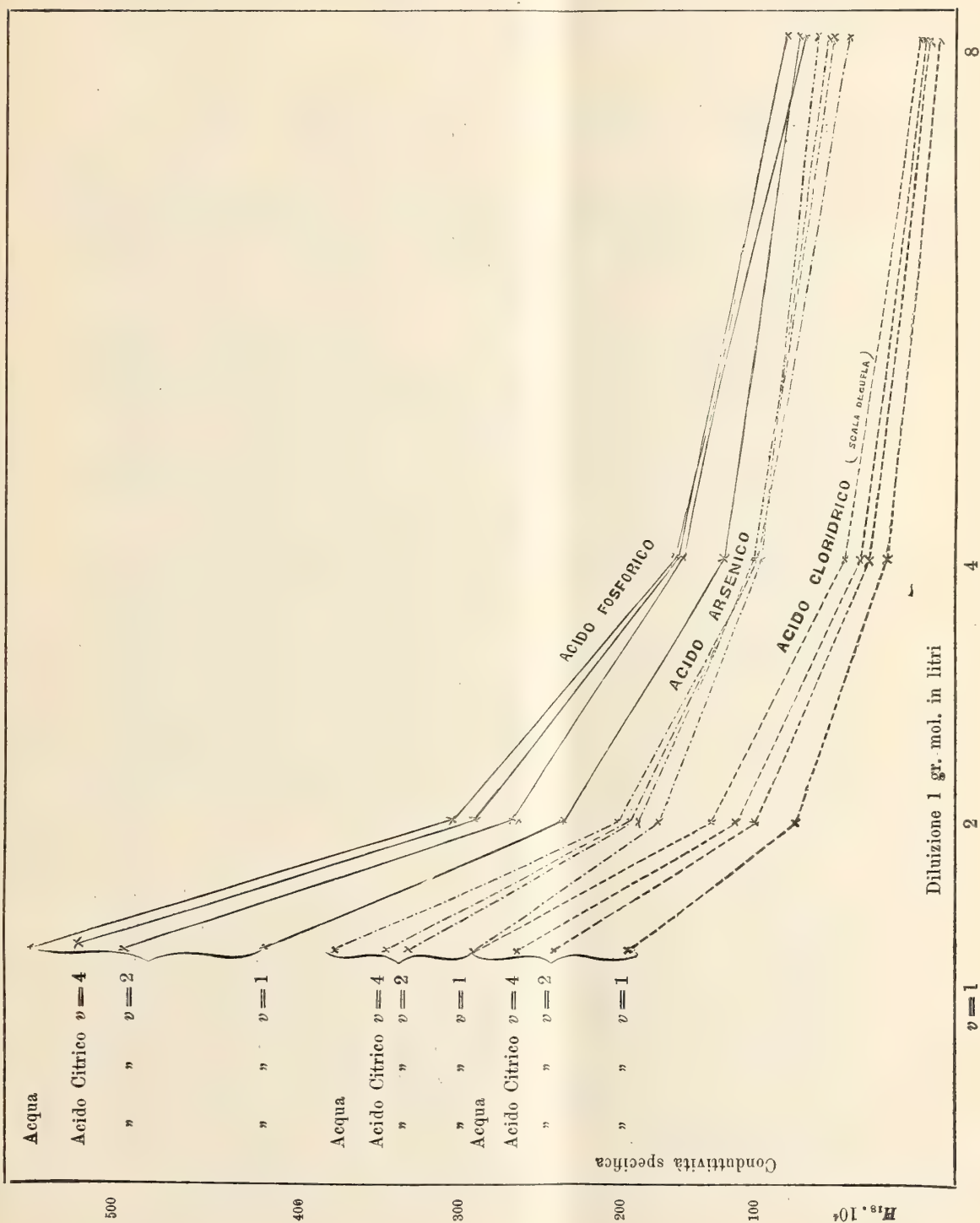
(2) Il dato del Kohlrausch sulla conduttività elettrica equivalente delle soluzioni acquose d'acido fosforico $\nu={}^1/_3$, è $\Lambda=17.7$.

Soluzioni di acido citrico ed arsenico.

Numero d'ordine	Conc. dell'acido citrico $C_6H_8O_7 + H_2O$ gr. mol. per litro	Conc. dell'acido arsenico H_3AsO_4 gr. mol. per litro	Conduttività specifica cm^{-1} Ohm^{-1} $H_{18} . 10^4$
1	1.—	1.—	299
2	»	0.5	191
3	»	0.25	134
4	»	0.125	103
5	»	—	68.7
6	0.5	1 —	335
7	»	0.5	203
8	»	0.35	138
9	»	0.125	98.0
10	»	—	58.2
11	0.25	1.—	348
12	»	0.5	208
13	»	0.25	135
14	»	0.125	94.4
15	»	—	44.0
16	0.125	1.—	357
17	»	0.5	208
18	»	0.25	134
19	»	0.125	89.6
20	»	—	31.5
21	—	1.—	378
22	—	0.5	216
23	—	0.25	133
24	—	0.125	84.8

I dati sono anche riportati nel diagramma che segue.

L'esame dei dati e delle curve di conduttività tracciate in tale diagramma non rivela alcuna delle singolarità d'andamento, che sono in genere indice della formazione di ioni complessi. Solo appare, quale azione dell'acido fosforico e arsenico, una diminuzione di conduttività, crescente per concentrazioni crescenti di acido citrico e che, in quanto è comune alle soluzioni di acido cloridrico, citrico e arsenico, può agevolmente essere ricondotta all'aumento d'attrito interno delle soluzioni, causato dalla presenza di acido citrico. I risultati delle ricerche così compiute, come di quelle compiute in precedenza, se non permettono di escludere la presenza di ioni complessi citrofosfatici nelle soluzioni studiate, in ogni misura (il problema trascende le possibilità sperimentali), ne limita grandemente il campo di esistenza possibile.

Conduttività elettrica specifica a 18° delle soluzioni acquose d'acido citrico, cloridrico, fosforico e arsenico.

Chimica. — *Sui borati. Sistema* B^2O^3-$(NH^4)^2O$-H^2O a 30°. Nota II di U. Sborgi, presentata dal Socio R. Nasini [1].

Nella Nota I sui borati, pubblicata nel fasc. 12°, vol. XXI, 2, pag. 855, ho descritto le modalità delle esperienze per lo studio del sistema $(NH^4)^2O$-B^2O^3-H^2O a 30°. I resultati sperimentali sono quelli che riporto più avanti nella tabella I.

Come ho già detto nella Nota precedente, per alcune esperienze furono eseguite determinazioni su campioni di soluzioni presi ad intervalli distanti di tempo: queste doppie esperienze non appariscono nella tabella, o perchè si ebbero risultati concordanti o perchè, dove (raramente) non si ebbero concordanti, l'esperienza non è riportata perchè non tenuta in conto.

In tre esperienze non si trova riportata la composizione del resto: essa non fu determinata, o si ebbe qualche numero incerto: ma queste esperienze furono riportate perchè fissano dei punti sulla curva di solubilità.

La fig. 1 rappresenta graficamente i risultati sperimentali e ne permette l'interpretazione. La figura è soltanto schematica. Il modo di rappresentazione è quello dei triangoli di Roozeboom nei quali — come è noto — ogni superficie triangolare equilatera — che rappresenta un'isoterma — ha il lato = 100. Cosicchè sui tre vertici si ha il 100 °/₀ di ognuno dei tre componenti; ogni punto di ogni lato rappresenta un miscuglio di due componenti che si trovano agli estremi, ed il punto ne indica direttamente la composizione centesimale; ogni punto interno al triangolo rappresenta un miscuglio dei tre componenti, le percentuali di ciascuno dei quali sono esprimibili graficamente con regole semplicissime.

Si applicò il metodo del resto di Schreinemakers; ottenuta la soluzione si analizzava come è stato detto nella Nota I, e si esprimeva in °/₀ dei tre componenti, con che si otteneva nel diagramma triangolare un punto della curva di solubilità del corpo di fondo: poi si analizzava il resto. cioè il corpo di fondo imbevuto di soluzione, e si esprimeva questo pure in percento dei componenti, con che si otteneva un secondo punto: per i due punti si faceva passare una retta. Come è noto, il punto di incontro delle varie linee così dette di coniugazione, costruite nel modo ora detto, rappresenta la composizione in °/₀ dei tre componenti del composto da cui si sono ottenute le varie linee di coniugazione.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.

Credo superfluo insistere di più in questi particolari teorici che sono ormai ampiamente svolti, oltrechè nelle note originali, anche nei trattati. E riporto senz' altro i risultati sperimentali nella seguente tabella I

TABELLA I.

N. Esperienza	Soluzione			Resto			
	$(NH^4)^2O$ % gr.	B^2O^3 % gr.	H^2O % gr.	$(NH^4)^2O$ % gr.	B^2O^3 % gr.	H^2O % gr.	
1	0.2345	4 8064	94.9591	0.1298	32.2820	67.5891	H^3BO^3
2	0.7023	7.2020	92.0957	0.3836	29.93	69.6864	»
3	0.7810	7.62	91.599	3.3256	30.762	65.9124	H^3BO^3-$(NH^4)^2O.5B^2O^3.8H^2O$
4	0.988	7.526	91.386	5.901	38.6668	55.4322	$(NH^4)^2O.5B^2O^3.8H^2O$
5	1 075	7.758	91.167	5.287	35.993	58.720	»
6	1.0825	7.6625	91.240	5.369	35.150	59.48	»
7	1.7064	9.1345	89.1591	5.465	37.424	58.10	»
8	1.7585	9.2750	88.9665	3.7907	24.39	71.8193	»
9	2.0219	10.022	87.9561	4.673	28.333	66.994	»
10	2.2465	10.7090	86.9445	5.8325	37.8050	56.3625	»
11	2.4477	11.30	86.253	—	—	—	»
12	2.6649	11.8580	85.4771	5.611	34.850	59.539	»
13	2.89	12.315	84.785	6.717	41.97	51.313	»
14	2.945	12.79	84.265	5.738	33.688	60.574	»
15	3.125	12.59	84 285	4.58	19.245	76.175	
16	3.4346	6.3510	90.2144	13.82	34.86	51.32	$2(NH^4)^2O.4B^2O^3.5H^2O$
17	6.5096	4.4814	89.009	14 699	32.094	53 207	»
18	10.45	3 366	86.184	16.735	32.170	51.095	»
19	17.3670	2.0927	80.5403	19.345	21.781	58.874	»
20	18.055	2.019	79.926	21.08	37 533	41.387	»
21	19.233	1.976	78.791	20.06	31.085	48.855	»
22	24.80	1.508	73.692	—	—	—	»
23	25.29	1.432	73.278	—	—	—	»
24	30 56	1 2174	68.226	27.125	35.168	37.707	»
25	34.225	0.908	64.867	28.785	32.493	38.722	»
26	43.846	0 8049	55.3492	33.43	28.83	37.74	»
27	45.34	0.8448	53.8152	37.03	21.81	41.16	»

e la loro espressione grafica nella fig. 1. Ho già detto che la figura è soltanto schematica[1]: non vi sono riportate se non le linee di coniugazione estreme per ogni composto: la curva di solubilità del composto 1-5-8 della quale furono determinati moltissimi punti come apparisce dalla tabella, è rappresentata con un tratto di retta; al contrario, nella curva di solubilità del composto 2-4-5 sono indicati tutti i punti determinati sperimentalmente.

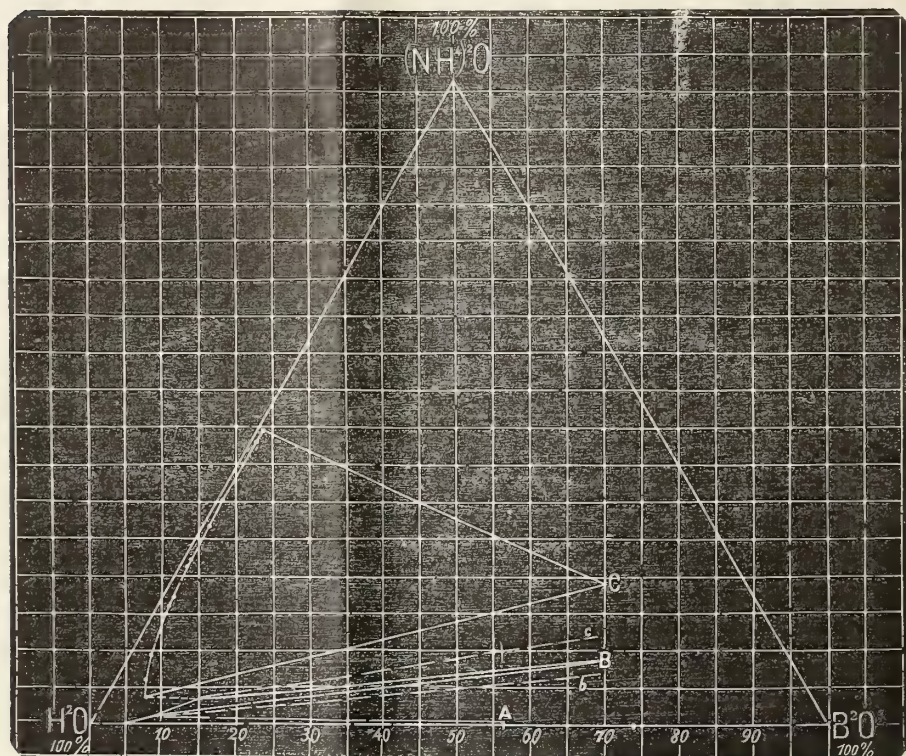



Fig. 1.

Nelle ultime due esperienze fu posto a reagire acido borico con ammoniaca concentratissima e poi fatta gorgogliare lungamente nel liquido ammoniaca. Alla temperatura ambiente (circa 15°) sembrava formarsi un nuovo composto, perchè, ponendo poi in termostato a 30°, si aveva uno sviluppo di gas dal corpo di fondo. Comunque, si era così sicuri di aver portato la concentrazione dell' ammoniaca fin dove era possibile. Già i resultati quali

[1] Sarebbe occorsa una scala assai più grande perchè i risultati potessero essere espressi tutti senza nuocere alla chiarezza della figura. Naturalmente, questo fu fatto ed è facilissimo a farsi in base alle esperienze riportate nella tabella I.

sono espressi nella tabella indicano tre gruppi di numeri ben distinti: nelle prime due esperienze il $^0/_0$ di ammoniaca nella soluzione superò il $^0/_0$ di ammoniaca nel resto. Dalla 3 questo scompare (fino alle 24). La soluzione contiene dalle 3 alle 15 quantità percentuali crescenti di B^2O^3 col crescere della concentrazione in ammoniaca: dalla 15 alla 16 bruscamente il $^0/_0$ salta da 12,59 a 6,35, ed ora per quantità crescenti di ammoniaca il $^0/_0$ in B^2O^3 decresce ([1]). Solo due o tre numeri fra tutti scartano di qualche decimo $^0/_0$. Così il $^0/_0$ della 6 dovrebbe essere crescente in confronto a quello della 5.

Riportando i risultati sperimentali nel diagramma triangolare (fig. 1), si ha che le linee di coniugazione delle esperienze 1 e 2 finiscono sulla retta H^2O-B^2O^3: il corpo di fondo è acido borico (A del diagramma). Per le esperienze 3-12 le linee di coniugazione non indicano un punto di incontro ben netto. È noto che quando le rette di coniugazione sono — e questo è un caso tipico — molto addossate, cioè l'angolo formato dalle rette di congiunzione più lontane sulla curva di solubilità è piccolissimo, non si può più avere nessun indizio sicuro sul loro punto di incontro. Nonostante ciò, anche in questo caso le esperienze non sono senza scopo, perchè servono: 1°, a determinare la curva di solubilità; 2°, a decidere se si passa con continuità da una curva ad un'altra, cioè da un composto ad un altro. Anche per i borati di sodio e di potassio a 30° il primo composto che si ottiene come corpo di fondo per concentrazioni minime delle due basi K^2O e Na^2O presenta sul diagramma un fascio di rette, il punto di incontro delle quali è impossibile a determinarsi ([2]). La composizione del corpo di fondo in quei casi fu determinata direttamente preparando il composto e analizzandolo. Si trovò, sia per K^2O, sia per Na^2O, la formula 1-5-8. Ora, anche per il primo borato d'ammonio a 30° tutte le linee di coniugazione passano addossate per il punto 1-5-8 (B del diagramma). Non vi ha dubbio, mi pare, che il corpo di fondo della prima curva di solubilità è anche qui, come per i borati di potassio e di sodio, il composto 1-5-8. Dei borati noti e riportati nella tabella a pag. 856 della Nota I ([3]), il più vicino per composizione all'1-5-8 è l'1-6-9: ora tutte le linee di coniugazione passano decisamente per il punto 1-5-8 e lontane dal punto 1-6-9 del diagramma. Inoltre ritengo sufficientemente dimostrativa la seguente esperienza: Fu determinata la composizione della soluzione dopo aver fatto reagire, come al solito, una certa quantità di acido borico, ammoniaca ed acqua. E si ebbe

$$(NH^4)^2O\ ^0/_0\ 2,8106 \quad B^2O^3\ ^0/_0\ 12,2400 \quad H^2O\ ^0/_0\ 84,9494.$$

([1]) Il passaggio dalla curva a corpo di fondo B a quello di fondo C (v. fig.) non fu seguito più completamente. Mi riserbo di tornare su questo punto dopochè il sistema sia studiato ad altre temperature.

([2]) Dulkeski, Zeitsch. f. amorg. Ch. 50.38.

([3]) Vedi Rendic. della R. Acc. Lincei Vol. XXI, 2, fasc. 12.

Poi, tenendo lo stesso rapporto nelle quantità iniziali dei componenti, si preparò molto corpo di fondo e si filtrò con leggera aspirazione in termostato a 30° fino ad avere un resto quasi asciutto. Si seccò rapidamente tra carta da filtro, e si analizzò. Come resultato concordante di due analisi si ebbe

$(NH^4)^2O$ % 7,56 B^2O^3 % 48,20 H^2O % 44,24.

La linea di coniugazione così ottenuta passa esattamente per il punto 1-5-8. Dalla esperienza 16 alla 27 tutte le linee convergono con piena evidenza nel punto C. Questo punto risponde alla seguente composizione:

$(NH^4)^2O$ %	22,75
B^2O^3 %	58,32
H^2O %	18,93

e queste percentali dànno come formula più semplice il composto 2-4-5, al quale rispondono teoricamente le percentuali seguenti:

$(NH^4)^2O$ %	21,94
B^2O^3 %	59,07
H^2O %	18,98

in buon accordo con quelle trovate.

Oltrechè graficamente, il punto C venne anche calcolato dai resultati sperimentali: i due metodi — quello grafico e l'analitico —, come è naturale, si equivalgono. Per esempio, dalla esperienza 17 e dalla 27 si hanno le seguenti due equazioni:

$$(1) \qquad \frac{x - 6{,}50}{y - 4{,}48} = \frac{14{,}70 - 6{,}50}{32{,}10 - 4{,}48}$$

$$(2) \qquad \frac{x - 43{,}846}{y - 0{,}805} = \frac{28{,}785 - 43{,}846}{32{,}493 - 0{,}805}$$

da cui si ricava

$$x\,[(NH^4)^2O] = 22{,}47\ \%$$
$$y\,(B^2O^3) = 58{,}30\ \%.$$

La retta della esperienza 3 (*b* della figura) risponde a un punto che ha per corpo di fondo due fasi, H^3BO^3 e $(NH^4)^2O\ 5B^2O^3\ 8H^2O$.

Il composto 1-5-8 si formava sempre come una poltiglia microcristallina, difficilissima a separarsi dalla soluzione liquida.

Il composto 2-4-5 era, al contrario, in cristalli piccoli ma ben formati, salvo che per altissime concentrazioni di ammoniaca nella soluzione. Si formava aderendo alle pareti: nella formazione si aveva un sensibile sviluppo di calore. Questo composto non era mai stato descritto.

Come si vede dal decorso di una retta che si facesse passare per B (1-5-8) e per il vertice H^2O, il composto 1-5-8 può venir sciolto in acqua a 30° senza subire decomposizione. La solubilità in acqua risulta uguale a 9,10 del sale considerato anidro (riferita a 100 parti di soluzione) e a 12,35 del sale idrato (riferita pure a 100 parti di soluzione).

Sulla solubilità del composto 2-4-5 in acqua pura ritornerò in una delle prossime note riguardanti questo sistema, che come ho già detto sarà studiato a diverse altre temperature.

Chimica. — *Solubilità dell'alluminio non puro nell'acqua distillata.* Nota di Alberto Scala, presentata dal Corrispondente A. Peratoner.

Prima di discutere i risultati, esposti nella Nota precedente, era necessario di conoscere la composizione dell'alluminio che aveva servito per le esperienze, altrimenti certi risultati sperimentali avrebbero potuto essere male interpretati, ovvero avrebbe potuto essere attribuita all'alluminio una azione in realtà dovuta ad altro metallo contenutovi come impurità, od alla lega dei due.

Riferisco i risultati dell'analisi, ottenuti seguendo i dettami dei migliori trattati di analisi quantitativa:

Alluminio	%	99,371
Ferro	»	0,070
Silicio.	»	0,401
Calcio.	»	traccie
Sodio	»	0,039
Totale . .	»	99,881

I dati analitici dimostrano che l'alluminio è tutt'altro che puro; ma che è uno dei migliori prodotti industriali odierni, preparato con materie prime relativamente pure e con metodi più perfetti degli antichi. Secondo Moissan, oggi l'industria può dare un alluminio a 980 millesimi, non contenente che 5 o 10 millesimi di ferro e di silicio e traccie di sodio. Devo aggiungere, ancora, che, per quante ricerche siano state fatte, non è stato possibile di avere un alluminio puro, quale sarebbe stato necessario per istituire confronti in esperienze di tanta importanza. Poichè si trattava di decidere se la ossidazione dell'alluminio avvenga per azione diretta od indiretta dell'acqua distillata, e se l'alluminio sia veramente un metallo così ossidabile nell'acqua, quale i fatti lo dimostrano. Nella impossibilità, adunque, di affrontare il problema direttamente, ho dovuto ricorrere ad una via indiretta,

molto più lunga, la quale però doveva egualmente condurmi alla soluzione desiderata.

Prima di tutto, non si può più accogliere il dubbio che l'idrogeno abbia potuto svilupparsi per l'azione dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi sull'acqua; perchè l'analisi dimostra che questi metalli, costituenti l'impurità dell'alluminio, sono in quantità troppo piccola e spoporzionata agli effetti reattivi descritti, ed anche perchè questi avrebbero reagito sull'acqua, non già dopo un tempo molto lungo, ma immediatamente. Quindi lo sviluppo dell'idrogeno avrebbe dovuto manifestarsi all'inizio dell'espe- rienza, e proseguire, sebbene lentamente, fino alla intera trasformazione dei metalli alterabili coll'acqua, o fino a che circostanze speciali non avessero opposto un ostacolo.

Non rimaneva dunque da prendere in considerazione che il ferro, e supporre in esso la funzione ossidante e catalizzatrice contemporaneamente, perchè la sua quantità nell'alluminio è molto piccola e perchè d'altra parte la reazione ha tutto l'andamento diastasico. Però, se tali proprietà non sono estranee al ferro in combinazioni organiche, dubbie dovevano esser credute nel caso dell'alluminio, di cui mi occupo, perchè non vi ha esempio, che io sappia, da suggerire previsione siffatta.

Per la qual cosa, ho creduto opportuno di istituire alcune esperienze, per riprodurre artificialmente il fenomeno, quale si era manifestato nel procedimento naturale. Poichè, pensavo, se il ferro rappresenta in realtà, la causa della ossidazione dell'alluminio, è necessario che esso passi prima in soluzione nell'acqua allo stato di ossido idrato colloidale e poi reagisca sull'alluminio e lo trasformi. Onde, il lungo contatto dell'acqua distillata coll'alluminio, prima che si manifesti l'annerimento della superficie metallica immersa: lo sviluppo d'idrogeno e la trasformazione dell'alluminio in ossido idrato, in seguito.

Se così sia veramente, l'attacco dell'alluminio avrebbe potuto essere accelerato, quando la superficie metallica fosse venuta in contatto con una soluzione colloidale di ossido di ferro.

Ho preso, perciò, due bicchierini di alluminio commerciale, della capacità di 100 cmc. all'incirca; li ho pulimentati internamente con carta vetrata, li ho lavati accuratamente con acqua comune, con acqua distillata pura, e finalmente li ho riempiti ambedue con acqua distillata e posti sotto campana con vaschetta contenente soluzione concentrata di potassa. In uno, poi, ho immerso una lamina di ferro pulimentata e ve l'ho lasciata per un'ora, nella speranza che si fosse disciolto ferro, sufficiente per la reazione, quantunque sapessi, per esperienze istituite all'uopo, che in tale spazio di tempo si sciolgono gr. 0,00030 di ferro, nella forma di ossido. Ho lasciato così i due bicchierini alla temperatura dell'ambiente, sottoposti ad una osservazione continua e diligente.

Dopo 4 giorni, il liquido contenente ferro ha preso un aspetto diverso da quello dei giorni antecedenti, e piuttosto nerastro: contemporaneamente la superficie metallica immersa ha preso pure un tono nettamente nerastro. Al quinto giorno, hanno incominciato a svilupparsi bolle di gas, proprio come è avvenuto nell'esperimento diretto; mentre nel bicchierino con acqua distillata pura non si è manifestato alcun cambiamento.

Non contento di ciò, e temendo che la immersione della lamina di ferro nell'acqua contenuta nel bicchierino stesso, ove doveva avvenire la reazione, avesse potuto provocare fenomeni elettrici, capaci di favorire la reazione od anche di deviare l'andamento ordinario di una ipotetica reazione, ho voluto rinnovare l'esperimento in condizioni un po' diverse da quelle dianzi descritte.

I bicchierini stessi, che hanno servito nella esperienza antecedente, sono stati vuotati dell'acqua, asciugati, pulimentati con carta vetrata e lavati, come è stato detto.

Uno è stato riempito con acqua distillata pura; l'altro è stato riempito con acqua distillata, nella quale poco anzi era stata immersa, per un'ora, una lamina pulimentata di ferro, in un bicchiere di vetro di Jena. Ho messo i due bicchierini sotto la campana e li ho osservati attentamente ed accuratamente. Dopo 7 giorni sulla superficie metallica immersa, nel bicchierino contenente acqua ferruginosa, incominciò a manifestarsi un annerimento; dopo 9 giorni la superficie immersa è nettamente nera e si sviluppa qualche bollicina di gas.

Nel liquido decantato si trovano solo traccie di alluminio e di ferro.

Nell'altro bicchierino nulla di notevole, e nell'acqua traccie dubbie di allumina.

Non contento ancora, ho voluto allargare l'esperimento, per trasformarlo da qualitativo in quantitativo, operando a freddo ed a caldo in recipienti più grandi e con masse d'acqua anche più grandi, ove si fosse potuta eseguire la determinazione del ferro con una certa sicurezza.

Ho messo, cioè, 400 cmc. di soluzione colloidale di ossido di ferro, ottenuta nel modo detto or ora, in un recipiente di alluminio capace e pulimentato internamente, e il tutto ho messo sotto campana con vaschetta contenente soluzione di potassa. Non ho avuto annerimento della superficie immersa, nemmeno dopo un mese.

Ho ripetuto l'esperimento, facendo bollire l'acqua ferruginosa per qualche ora, e non ho visto annerire affatto la superficie metallica immersa; invece si è ingiallita, ed alla superficie dell'acqua manifeste apparivano le pellicole giallo-dorate.

Ambedue gli esperimenti sono stati ripetuti più volte, sempre con identico risultato; per cui è stato inutile eseguire determinazioni quantitative, per dimostrare la probabile fissazione del ferro sull'alluminio. Contuttociò,

questi esperimenti non sono stati interamente senza frutto, perchè hanno dimostrato la influenza della superficie liquida, esposta all'aria, sui risultati, ed anche lo stato di ossidazione del ferro.

L'esperimento, però, che doveva dimostrare fino all'evidenza l'importanza del ferro nella ossidazione dell'alluminio è il seguente:

Ho fuso una certa quantità di alluminio con una certa quantità di ferro purissimo, fino alla liquefazione completa di ambedue. La massa, raffreddata e consolidata, è stata nuovamente fusa e colata, per eliminare le scorie ed il ferro che eventualmente non si fosse fuso e non amalgamato. Il piccolo blocco metallico ottenuto si presentava, dopo raffreddamento, del colore stesso dell'alluminio; era così fragile che non si modellava a colpi di martello, ma si frantumava ed internamente aveva struttura cristallina. Il ferro contenuto in questa lega è risultato dall'analisi seguente:

Lega presa per la determinazione	gr.	2,4208
Ossido ferrico separato e pesato .	»	0,5014
Ferro calcolato dall'ossido . . .	»	0,3506
Ferro in 100 di lega.	»	14,49

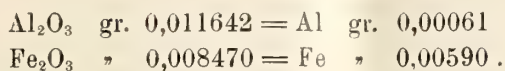
Della lega frammentata ho preso gr. 6,6, costituiti di 8 pezzetti grandi, 7 piccoli e pochi altri piccolissimi; li ho messi in un eudiometro, che poi ho riempito interamente con acqua distillata pura e capovolto in un piccolo *becher* di vetro di Jena, contenente pure acqua distillata, fino a toccarne il fondo, per modo che i pezzetti di lega non uscissero dall'eudiometro, discesi in basso. Dopo qualche ora, ho visto da questi sprigionarsi delle bolle di gas, che sulle prime ho preso per aria sciolta dalla lega, nel passaggio dallo stato liquido al solido, ma che poi ho dovuto attribuire al prodotto di una reazione, perchè non solo aumentavano di numero ma anche di grandezza.

Dopo 8 giorni, sono stati raccolti cmc. 21,7 di gas alla temp. di 15°,5 ed alla pressione di 761,50, ovvero cmc. 20,17 a 0° e 760^{mm}.

Questo gas non è assorbito affatto dalla potassa e dal pirogallato di potassio, e brucia con scoppio, allorchè si avvicini ad una fiamma. Quindi, non può essere che idrogeno, il quale proviene dalla decomposizione dell'acqua, provocata dall'ossidazione dell'alluminio, proprio come avveniva con lentezza negli esperimenti diretti e già noti.

L'acqua contenuta nel bicchierino, limpida e scolorata, è stata evaporata in bagnomaria fino a pochi centimetri cubici, ed il residuo è stato trattato con un po' di soluzione concentrata di potassa, per sciogliere l'allumina e separare il ferro. Si è manifestato uno sviluppo di gas, che ha destato in me molta meraviglia, perchè non si poteva supporre che pezzetti o polvere di alluminio o di lega fossero passati inavvertiti nell'acqua. Contuttociò, ho seguitato l'evaporazione ed ho ottenuto un deposito nero piccolissimo, come di ferro ridotto.

Ho determinato in questo residuo l'allumina ed il ferro ed ho avuto, i risultati seguenti:

$$Al_2O_3 \quad gr. \; 0{,}011642 = Al \quad gr. \; 0{,}00061$$
$$Fe_2O_3 \quad " \; 0{,}008470 = Fe \quad " \; 0{,}00590\,.$$

Ho ripetuto l'esperimento, non solo per rivedere i fatti or ora notati, ma soprattutto per eliminare ogni dubbio sullo sviluppo di gas, manifestatosi nel trattamento con potassa dell'acqua concentrata e rimasta in contatto della lega alluminio-ferro.

In questo nuovo esperimento ho avuto lo sviluppo d' idrogeno come dianzi, ed ho prolungato il contatto dell'acqua colla lega più che nella esperienza antecedente, col fine di ottenere risultati più visibili e non dubbî. Difatti, interruppi l'esperienza allorchè il gas non soltanto aveva riempito l'eudiometro, ma traboccava da qualche giorno. Ho tolto l'eudiometro dal becherino, facendo in esso cadere i pezzettini di lega; ho decantato l'acqua in un altro becherino, ove l'ho lasciata per qualche ora affinchè le sostanze in sospensione avessero agio di depositarsi, e nuovamente ho decantato l'acqua, lasciandone una certa quantità per evitare il passaggio di particelle deposte. Ho scartato la filtrazione, sia per carta, sia per amianto od altro, perchè molte sostanze colloidali sono trattenute dalle materie filtranti, e le soluzioni divengono vuote.

Il liquido decantato, limpidissimo e scolorato, è stato evaporato in bagnomaria fino a pochi centimetri cubi e trattato con alcune goccie di soluzione concentrata di potassa. Ho avuto uno sviluppo manifesto di gas, come se l'alcali fosse venuto in contatto di alluminio metallico.

Nessun dubbio, adunque, mi sembra che possa più esistere sulla causa dell'ossidazione dell'alluminio nell'acqua distillata e sulla interpretazione da darsi alla maggiore o minore celerità colla quale avviene la ossidazione. Da ciò segue la supposizione che il ferro, essendo un metallo facilmente ossidabile e facilmente solubile nell'acqua, per agire da ossidante sull'alluminio, deve raggiungere nel liquido una determinata concentrazione, la quale sarà raggiunta rapidamente o lentamente a seconda che nell'alluminio vi sia maggiore o minore quantità di ferro, ovvero a seconda che l'acqua agisca su di una lega a titolo elevato di ferro oppure a titolo basso o bassissimo. L'annerimento della superficie metallica immersa è l' indice di cotesta concentrazione raggiunta, anzi oltrepassata, poichè è in questo momento che il ferro inizia quell'azione ossidante, meravigliosa, infinita, propria esclusivamente delle diastasi. Ho detto infinita, quantunque appaia che questa azione tenda ad un limite, come abbiamo visto dallo sviluppo di idrogeno, che va affievolendosi per quasi annullarsi dopo un mese e 12 giorni. Ciò avviene però, come io credo, per la sottrazione costante della superficie metallica, poichè su di essa cristallizza e tenacemente aderisce uno strato più o meno spesso

di idrossido di alluminio, e soprattutto per una sottrazione costante di ossido di ferro; perchè l'idrossido di alluminio, racchiude, cristallizzando, il ferro, nella forma di ossido, colorandosi in giallo, e nella forma di una probabile combinazione di allumina, ferro e silice, colorandosi in marrone. Vale a dire, si sottrae la materia su cui deve agire l'acqua ed il ferro, e si sottrae il ferro, che è la causa della ossidazione.

Fin qui sono stati descritti ed ordinati i fatti caduti sotto la osservazione; proviamo ora a spiegarne la origine e l'andamento, quantunque appaia e veramente sia una cosa non facile e piana.

Abbiamo visto che l'alluminio si scioglie, trasformandosi, nell'acqua distillata, in quantità relativamente abbondante, per opera principalmente del ferro, che all'alluminio si trova commisto. Ciò non esclude che l'alluminio puro sia attaccato dall'acqua distillata e portato in soluzione allo stato metallico, come avviene dell'argento e del platino, che coll'alluminio hanno comune la inossidabilità. Comunque, o l'alluminio si sciolga allo stato metallico, o si sciolga allo stato di ossido idrato, o per solubilità propria o provocata, le soluzioni hanno sempre il carattere e le proprietà colloidali, come siamo tratti a concludere, per molti segni acquisiti nel presente lavoro, per osservazioni dirette all'ultramicroscopio e per analogie.

Il ferro, al contrario, è un metallo facilmente attaccato ed ossidato dall'acqua distillata, e passa anche facilmente in soluzione nella forma di idrossido colloidale.

Nel caso, adunque, che una lega di alluminio e ferro venga in contatto coll'acqua distillata, il primo a passare in soluzione sarà il ferro, come, facendo bollire acqua distillata in capsule di argento e di platino, contenenti rame, il primo a passare in soluzione, ed in quantità relativamente più abbondante, era proprio il rame [1].

Il ferro passa in soluzione come ossido ferroso, il quale assume lo stato colloidale; ovvero, mantenendo l'ipotesi emessa, [2] la micella si combina ad un numero non definito di molecole d'acqua, divise nei rispettivi ioni. Avremo, cioè,

$$\left[Fe < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right]_M \left(\bar{OH'}\ \overset{+}{H'}\right)_n ,$$

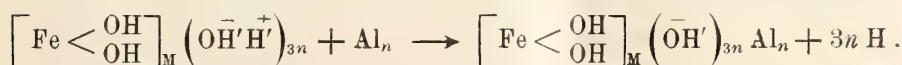
L'ossido ferroso colloidale ha tendenza minore ad aggregarsi ed a cristallizzare che non l'ossido ferrico, e quindi, fino a che rimarrà in tale stato di ossidazione, sarà suddiviso in micelle piccolissime, mobilissime ed anche

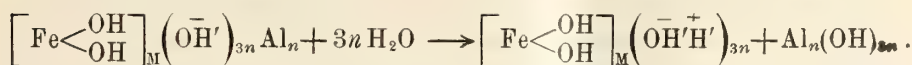
(1) Rendic. R. Accad. Lincei, 1909, 1° sem., p. 542.

(2) Mem. R. Accad. Lincei, Cl. sc. fis. ecc., vol. VIII, 1911, p. 594.

chimicamente più attive. Ed ecco perchè nel passaggio dallo stato ferroso allo stato ferrico si ha anche abbassamento dell'attività chimica delle micelle, perchè l'ossido ferrico ha tendenza ad aggregarsi, a separarsi dal liquido ed a cristallizzare.

L'ossido ferroso colloidale pare che dal liquido sia attratto sulla superficie metallica, ove si accumula ed ivi resta, finchè condizioni speciali non determinino l'inizio di una reazione colloidale, che si manifesta coll'annerimento della superficie metallica immersa e collo sviluppo di gas idrogeno. Questa reazione può essere rappresentata colla formola generale seguente:

$$\left[\mathrm{Fe} < {\mathrm{OH} \atop \mathrm{OH}}\right]_{\mathrm{M}} \left(\mathrm{O}\overset{-}{\mathrm{H}}{}'\overset{+}{\mathrm{H}}{}'\right)_{3n} + \mathrm{Al}_n \longrightarrow \left[\mathrm{Fe} < {\mathrm{OH} \atop \mathrm{OH}}\right]_{\mathrm{M}} \left(\mathrm{O}\overset{-}{\mathrm{H}}{}'\right)_{3n} \mathrm{Al}_n + 3n\,\mathrm{H}\,.$$

Però il composto ossido ferroso colloidale alluminio non è stabile e si decompone, per idrolisi, in ossido idrato di alluminio ed ossido ferroso, il quale nuovamente assume lo stato colloidale e torna ad agire sull'alluminio, come fanno tutte le diastasi note:

$$\left[\mathrm{Fe} < {\mathrm{OH} \atop \mathrm{OH}}\right]_{\mathrm{M}} \left(\mathrm{O}\overset{-}{\mathrm{H}}{}'\right)_{3n} \mathrm{Al}_n + 3n\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow \left[\mathrm{Fe} < {\mathrm{OH} \atop \mathrm{OH}}\right]_{\mathrm{M}} \left(\mathrm{O}\overset{-}{\mathrm{H}}{}'\overset{+}{\mathrm{H}}{}'\right)_{3n} + \mathrm{Al}_n(\mathrm{OH})_{3n}\,.$$

La combinazione colloidale ossido ferroso-alluminio non si può dire del tutto ipotetica. perchè ha un appoggio nel fatto che l'acqua, rimasta in contatto colla lega di alluminio ad alto titolo di ferro, separata e concentrata in bagnomaria, sviluppa gas, per aggiunta di potassa caustica. Ciò non si può spiegare se non supponendo che il riscaldamento arresti la idrolisi, quale è indicata dalla formola, perchè l'ossido ferroso passa allo stato ferrico e prevale questa ossidazione sull'alluminio non ossidabile, il quale si separa allo stato metallico, forse nella forma colloidale.

Questa, a mio modo di vedere, è la interpretazione dei fatti osservati e riferiti in questo lavoro; però non escludo che ve ne sia anche un'altra, e molto diversa. Così, si può supporre che l'ossido di ferro, passato in soluzione in una quantità determinata, sia ridotto dall'alluminio e si formi, sulla superficie immersa, una lega di ferro e di alluminio, funzionante da coppia, per azione della quale poi proseguirebbe la ossidazione dell'alluminio. In questo caso, l'ossidazione maggiore avverrebbe proprio per azione diretta dell'ossigeno, il quale si dovrebbe sviluppare dalla decomposizione dell'acqua, per azione della corrente elettrica, che solo acquista una determinata funzione quando la lega sia arrivata ad una certa percentuale, ovvero quando dalla coppia si abbia una corrente di una certa tensione. L'annerimento della superficie immersa segnerebbe precisamente il punto nel quale si raggiunge cotesto ottimo.

Se questa spiegazione fosse vera, si dovrebbe ammettere che l'alluminio. il quale contiene in lega il ferro, in un primo periodo sia inattivo, o non riducente, per non disturbare l'accumulo dell'ossido di ferro nel liquido: e che, in un secondo periodo, agisca da riducente, se, in realtà, si deve formare la lega ad alta percentuale sulla superficie metallica. Ovvero l'alluminio si comporterebbe prima come un metallo non ossidabile, poi come un metallo ossidabile, il quale, o piglia l'ossigeno dall'ossido di ferro e si forma un un misto di ossido idrato di alluminio e di ferro ridotto e legato: o piglia l'ossigeno dall'acqua, sviluppando idrogeno, che reagisce sull'ossido di ferro e si forma pure un misto di ossido idrato di alluminio e di ferro ridotto e legato. In ambedue i casi, difficilmente si avrebbe lo strato superficiale di un colore scuro distintissimo, perchè l'ossido idrato di alluminio, bianchissimo, attenuerebbe di molto il colorito nero di quel pochissimo ferro ridotto.

Ma, anche ammessa l'ipotesi, la lega alluminio-ferro si dovrebbe formare gradualmente, e per gradi si dovrebbe formare l'annerimento della superficie metallica, e per gradi anche dovrebbe avvenire il funzionamento della coppia.

I fatti dimostrano il contrario, perchè l'annerimento si ha ordinariamente nello spazio di due o tre giorni dopo un lunghissimo contatto e prima dell'annerimento non si ha affatto sviluppo di gas.

Oltre a ciò, non si comprende per quale ragione, facendo bollire l'acqua distillata in un recipiente di alluminio, si sciolga una quantità limitatissima di allumina, al contrario di quello che dovrebbe essere, in un'azione di coppia la quale si potrebbe formare più facilmente, per la solubilità aumentata del ferro, e potrebbe meglio funzionare per il calore.

Finalmente posso affermare, per esperienze che saranno rese di pubblica ragione tra breve, che le coppie tra metalli dello stesso segno elettrico nell'acqua non hanno importanza alcuna, o l'hanno piccolissima, sulla solubilità almeno di alcuni metalli che le compongono, o, meglio, sulla loro ossidazione e trasformazione.

Dunque, se poche probabilità vi sono in favore della formazione di una coppia alluminio-ferro, e se l'azione di questa coppia non è poi quella fino ad ora creduta, la spiegazione dei fenomeni osservati e riguardanti la trasformazione dell'alluminio, per opera dell'acqua distillata e del ferro, si deve trovare in una azione chimica-colloidale, quale è stata da me supposta e rappresentata in formule. Con cotesta supposizione ci si rende conto di tutte le tappe comprese nell'intera reazione e dello sviluppo dell'idrogeno, il quale non proviene dall'azione diretta dell'alluminio sull'acqua, ma dalla reazione colloidale testè ricordata, di cui, certo, si dovranno trovare altri esempî consimili nella vita animale e vegetale, non mai abbastanza esplorata.

Chimica — *Sul calore di formazione di composti organici d'addizione. I. Picrati* (¹). Nota di B. L. Vanzetti, presentata dal Socio G. Ciamician.

Ai cosiddetti composti d'addizione inorganici, la cui formazione ha dato luogo in questi ultimi tempi ad interpretazioni più o meno fortunate ed eleganti (van't Hoff, Roozeboom, Werner, Abegg ed altri), si possono contrapporre i composti di addizione organici, alcuni dei quali sono perfettamente isolati e caratterizzati, mentre di altri si può segnalare l'esistenza solo per via indiretta, in causa della loro poca stabilità. I *picrati* sono tra i meglio conosciuti, e da gran tempo si trae profitto della loro formazione per caratterizzare taluni composti organici e per isolarli e purificarli. L'acido picrico forma composti d'addizione con sostanze organiche di natura assai diversa e, in certo senso, indipendentemente dal suo carattere acido. È noto infatti che l'acido picrico ed alcuni composti analoghi si combinano non solo con le basi organiche, ma anche con idrocarburi della serie aromatica e con fenoli, nei quali prevale, senza dubbio, il carattere acido. In realtà, però, si può intravvedere una tipica differenza tra i picrati delle basi e quelli degli altri composti organici, per esempio degli idrocarburi, quando si voglia attenerci al comune concetto di valenza, perchè per i primi si può supporre una combinazione mediante le due valenze disponibili dell'azoto ammoniacale — come avviene per le ammoniache, che si combinano con gli acidi veri e proprî — mentre per gli altri bisogna cercare la causa dell'unione nello sciogliersi di doppî legami del nucleo benzinico, Però la poca stabilità di tali composti si manifesta molto facilmente; si può infatti provare che essi, in generale, non sussistono in soluzione, perchè i solventi li dissociano assai profondamente, prima ancora che la diluizione raggiunga un valore molto elevato. Ciò risulta ben chiaramente dalle misure crioscopiche eseguite sui picrati d'addizione isolatamente da singoli autori, ed in particolare da quelle iniziate con sistema da G. Bruni fino al 1898 con alcuni suoi collaboratori (²) e di cui queste ricerche possono, in certo modo, considerarsi come la continuazione. Dal confronto istituito da G. Bruni tra picrati d'addizione e picrati di basi organiche risulta che non esiste, per quanto riguarda il comportamento crioscopico, un distacco netto: infatti, anche i picrati di basi deboli

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

(²) Bruni e Carpenè, *Sul comportamento crioscopico dei picrati*. Gazzetta chimica italiana, XXXVIII, II, 71; ved. anche Behrend, Zeitschr. f. physik. Ch., XV, 183.

si comportano come se fossero completamente dissociati in soluzione diluita (es.: picrato di naftilamina); quelli di basi più energiche (chinoline, diidroindoli, alchilindoline) appariscono parzialmente dissociati e tanto meno, quanto più la soluzione è concentrata; e quelli di basi forti (con anelli completamente idrogenati) si mostrano scissi in piccolissima misura. Però il solo carattere di basicità non è sufficiente a spiegare il comportamento dei composti di addizione dell'acido picrico, poichè anche l'esistenza di certi doppî legami (tipo serie grassa) nelle molecole organiche può influire sulla formazione di tali composti. Sia fatta menzione dei composti aventi una catena allilica, o propenilica: mentre questi ultimi dànno di solito un picrato facilmente isolabile, cristallizzato, i primi in generale non lo dànno, almeno nelle condizioni studiate finora [1]. Da ciò appare che il legame propenilico avrebbe una maggiore facilità a scindersi che non quello allilico, e ciò in accordo con le altre proprietà note di questi due tipi di sostanze (Angeli, Balbiano, ecc.). Così ad es. si trova che non dànno picrato separabile il metileugenolo, il safrolo, l'apiolo, l'apiolo d'aneto, mentre lo dànno con sicurezza i loro isomeri a catena propenilica.

Analogamente all'acido picrico, altri derivati aromatici di carattere simile, come il trinitrobenzolo, il trinitrotoluene simmetrici, formano composti, oltre che con le amine aromatiche [Hepp, Nölting e Sommerhoff [2], Kremann [3] ed altri], anche con sostanze indifferenti, come per es. i composti a catena propenilica, sopra ricordati [4].

Ma la possibilità della formazione di composti di addizione tra queste sostanze non è solo accertata dal fatto che il prodotto di combinazione si possa isolare — ciò che dipende da condizioni speciali di concentrazione, di temperatura, ecc. —, cosicchè il mancato isolamento non è criterio sufficiente a stabilire che in determinate condizioni il composto non sia capace di esistenza. Si è potuto infatti stabilire che il fenomeno della formazione di tali composti è molto più generale di quanto si fosse sospettato, ed a questa constatazione si pervenne mediante l'applicazione dell'analisi termica, determinando cioè gli equilibrî in miscele binarie, con lo studio delle curve di solubilità. Ciò permette di riconoscere l'esistenza di tali composti, anche nel caso in cui essi non si possano praticamente isolare; ed è così che si è potuto stabilire la possibilità di combinazioni tra sostanze le più diverse, ad es. tra fenoli ed amine aromatiche, tra naftalina e dinitrobenzoli, o dinitrolueni, tra biossibenzine ed aniline, ecc. [5].

(1) G. Bruni e E. Tornani, Gazz. chim. ital., XXXIV, II, 474 (1904).
(2) Ber. d. d. ch. Ges., *39*, 1906.
(3) Ber. d. d. ch. Ges., *39*, 1022.
(4) Bruni e Tornani, Gazz. chim. ital., XXXV, II, 304 (1905).
(5) Vedi le estese Memorie di Kremann e collaboratori, sull'argomento: Sitzungsber. der Wiener Akademie (Mathem. naturwiss. Kl. CXIII, II; CXIV, II; CXVI, II; CXVII, II.

Ciò che ancora non si è incominciato su larga scala per questo tipo di combinazioni è lo studio della *tonalità termica* della reazione che conduce alla formazione del composto. Lo studio accurato di questo soggetto presenta alcune difficoltà per gli errori inerenti ai metodi che sono a nostra disposizione, e per il fatto che non si può sempre disporre di quantità sufficienti di materiale, che permettano di limitare alcuni di questi errori. Un tale studio, diremo quantitativo, di queste combinazioni, si presenta interessante sotto molti aspetti, specialmente quando sia condotto con sistema ed i suoi risultati vengano messi in rapporto con quelli ottenuti finora per altre vie. È molto probabile che dal confronto degli effetti termici, che accompagnano queste reazioni, scaturisca qualche nuova relazione costitutiva, che rechi un po' di luce sulla loro natura.

Del lavoro ch'io ho eseguito in questo campo fino ad oggi, mi limito a riportare qui alcuni dati di esperienze, che si riferiscono alla reazione dell'acido picrico con la *naftalina*, con l'*isosafrolo*, l'*isoeugenolo* e l'*α-metil-indolo*, per dare un'idea dell'*ordine di grandezza* al quale corrispondono le tonalità termiche di queste combinazioni. Nella parte sperimentale ò avuto a collaboratore il laureando in chimica sig. V. Gazzabin, il quale dedicò ogni sua cura alla purificazione delle sostanze ed alle determinazioni calorimetriche.

Parte sperimentale.

Abbiamo anzitutto eseguito alcune prove unendo nel calorimetro direttamente le due sostanze disciolte a parte nello stesso solvente. Per calorimetro ci servì un recipiente cilindrico di 500 cc. in ottone, che abbiamo platinato internamente e munito di un agitatore messo in azione da un motorino capace di impartirgli una velocità regolare e sufficiente a produrre una buona agitazione. Abbiamo preferito, in questa serie di esperienze, disciogliere uno dei due corpi (l'acido picrico) in una parte del solvente, nel calorimetro, e porre la soluzione dell'altro in una bolla di vetro soffiato sottilissima, immersa nella stessa soluzione picrica, lasciando riposare il tutto fino a temperatura pressochè costante. Si eseguisce poi la determinazione rompendo la bolla: la mescolanza dei due liquidi, sotto l'agitazione, è immediata. Come solventi abbiamo adoperato *alcool assoluto*, *benzolo*, *acetato etilico* ed *acetone* ed abbiamo constatato la quasi completa assenza di effetto termico. Questo era prevedibile, ammesso che i composti, che dovrebbero trarre origine, si trovano pressochè completamente dissociati in soluzione, come risulta dalle determinazioni crioscopiche.

Abbiamo poi determinato il calore di combinazione dei due componenti, facendoli arrivare *contemporaneamente allo stato puro*, e in quantità equimolecolari, in contatto col solvente e determinandone il calore di soluzione; poi veniva determinato il calore di soluzione di una corrispondente quantità

del composto già preparato a parte ed ottenuto, per quanto era possibile, allo stato puro e cristallizzato. Dalla differenza dei due calori di soluzione risulta il calore di combinazione U *del composto solido cristallino*, indipendentemente dal grado di dissociazione che il composto stesso può subire nel solvente, perchè nei due casi, essendo eguale la quantità di quest'ultimo, è eguale il grado di dissociazione raggiunto:

Acido picrico e naftalina.

a) Ac. picr. gr. 5,9, Naft. gr. 3,3, corrisp. a 0,026 gr.-mol. circa, in 380 gr. di alcool assoluto. Equiv. del sistema = 250 circa.
Abbassamento trovato dopo la soluzione = 0°,666.
Calore di soluzione molec. = — *6484* cal.

b) Picrato di naft. gr. 9,2, id. id.
Abbass. trov. = 0°,815.
Calore di soluzione molec. = — *7993* cal.

Calore di formazione del picrato di naftalina = 1450 cal.

a) Ac. picr. gr. 5,9, Naft. gr. 3,3, corrisp. a 0,026 gr.-mol. circa, in 250 alcool assol. e 95 benzolo. Equiv. sist. = 233 circa.
Abbass. trov. = 0°,604.
Calore di soluzione molec. = — *5547* cal.

b) Picrato di naft. gr. 9,2, id. id.
Abbass. trov. = 0°,717.
Calore di soluz. molec. = — *6401* cal.

Calore di formazione del picrato di naftalina = 954 cal. (¹).

Acido picrico ed *isosafrolo* (²).

a) Ac. picr. gr. 4,32, Isosafr. gr. 3,06, corrisp. a 0,019 gr.-mol. circa, in 380 gr. di alcool assol. Equival. del sistema = 250 circa.
Abbassam. trovato dopo la soluzione = 0°,202.
Calore di soluzione mol. = — *2658* cal.

(¹) Recentissimamente J. N. Brönsted nei suoi studî sull'affinità chimica ha applicato il metodo calorimetrico al picrato di naftalina. Dopo aver tentato l'applicazione del calcolo termodinamico allo studio dell'affinità nel processo: acido picrico crist. + naftalina crist. ⟶ picrato crist., ricorrendo al principio dell'addizionabilità delle f. e. m. ed ai dati di solubilità, determinò direttamente la tonalità termica della reazione in due modi: 1) con la misura del calore di soluzione del composto e della miscela dei componenti, in alcool addizionato di benzolo; 2) con la misura del calore svoltosi aggiungendo ad una soluzione satura alcoolica del picrato una certa quantità di miscela dei componenti. Calcolò quindi come calore mol. di formazione, un valore medio di 880 calorie. [Zeitsch f. physik. Chem. *78*, p. 284, (1912)].

(²) L'isosafrolo adoperato, proveniente dalla ditta Schimmel di Miltitz, fu rettificato

b) Picrato di isosafr. gr. 7,37, id. id.
Abbass. trov. = 0°,585.
Calore di soluzione mol. = — *7649* cal.

Calore di formazione del picrato di isosafrolo = *4990* cal. (a 18°).

a) Ac. picr. gr. 6,50, Isosafr. gr. 4,58, corrisp. a 0,0284 gr.-mol. circa, in 380 gr. di alcool ass. Equiv. del sistema = 251 circa.
Abbass. trov. = 0°,371.
Calore di soluz. mol. = — *3305* cal.

b) Picrato di isosafr. gr. 11,08, id. id.
Abbass. trov. = 0°,914.
Calore di soluz. mol. = — *8078* cal.

Calore di formazione del picrato di isosafrolo = *4773* cal. (a 18°).

a) Ac. picr. gr. 8.69, Isosafr. gr. 6,11, corrisp. a 0,038 gr.-mol. circa, in 380 di alcool assoluto. Equival. del sistema = 254 circa.
Abbass. trov. = 0°,48.
Calore di soluzione molec. = — *3222* cal.

b) Picrato di isosafr. gr. 14.80, id. id.
Abbass. trov. = 1°,088.
Calore di soluz. mol. = — *7267* cal.

Calore di formazione del picrato di isosafrolo = *4045* cal. (a 20°).

a) Come il preced. in alcool di 95 %:
Abbass. trov. = 0°,527.
Calore di soluzione mol. = — *3474* cal.

b) Id. id.
Abbass. trov. = 1°,221.
Calore di soluz. mol. = — *8044* cal.

Calore di formazione del picrato di isosafrolo = *4566* cal. (a 20°).

a) Ac. picr. gr. 4,32, Isosafr. gr. 3,06, corrisp. a 0,019 gr.-mol. circa, in 434 gr. di benzolo. Equivalente del sistema = 196 circa.

---

e venne raccolta la porzione che passa presso 253°, nei limiti di 1°. Questo prodotto però contiene, come fu dimostrato recentemente da Höring e Baum (Ber. *42*, 3076, an. 1909) i due isomeri di tipo *cis* e *trans*, in relazione al doppio legame etilenico esistente nella molecola. I due Autori trovarono infatti nell'isosafrolo ordinario una piccola quantità di un isomero (*α*) che bolle un po' più basso ed à minore densità. Per la separazione di questi due isomeri, la cui esistenza fu già preveduta da Eykmann nel 1889 (Ber. *22*, 2746), serve la distillazione frazionata seguita dalla preparazione dei picrati, secondo Bruni e Tornani, essendo meno stabile il picrato del composto *α*.

Abbass. trov. = 0°,378.
Calore di soluz. mol. = — *3903* cal.

b) Picrato di isosafr. gr. 7,38, id. id.
Abbass. trov. = 0°,744.
Calore di soluzione mol. = — *7675* cal.

Calore di formazione del picrato di isosafrolo = *3773* cal. (a 16°).

E se vogliamo fare una media, si trova per il calore di formazione del picrato di isosafrolo il valore, piuttosto rilevante, di *4430* cal. circa.

Acido picrico ed *Eugenolo.*

Sia dall'eugenolo grezzo (Merk, Kahlbaum), sia da quello rettificato nei limiti di 1°, siamo riusciti a preparare il picrato, non ostante che il composto appartenga alla serie allilica. Ottenemmo un picrato sufficientemente puro sia cristallizzandolo da soluzione alcolica, sia fondendo l'acido picrico nell'eugenolo. Esso fondeva a 64° ca. Dopo averlo sottoposto a forte compressione tra carta bibula, fu fatta anche una determinazione di azoto: gr. 0,500 di sostanza diedero cc. 50,3 di azoto a 23°,5, corrispondenti a 11,145 % (teorico 10,69). Ed ora ecco il risultato delle determinazioni calorimetriche:

a) Ac. picr. gr. 8,6, Eugenolo gr. 6,2, corrisp. a 0,038 gr.-mol. circa, in 380 gr. di alcool di 95 %. Equiv. del sistema = 250 circa.
Abbass. trovato = 0°,164.
Calore di soluzione mol. = — *1082* cal.

b) Picrato di Eugenolo gr. 14,8 id. id.
Abbass. trov. = 1°,100.
Calore di soluz. mol. = — *7223* cal.

Calore di formazione del picrato di eugenolo = *5940* cal. (a 23°).

Acido picrico ed *Isoeugenolo.*

Non abbiamo ancora ottenuto un picrato di isoeugenolo sufficientemente individualizzato, nè dall'isoeugenolo preparato da noi dall'eugenolo, nè da quello commerciale (Kahlbaum) rettificato. Ciò può dipendere dalla presenza in essi di prodotti di condensazione (polimerizzazione) Il prodotto ottenuto per fusione di acido picrico in isoeugenolo, si rapprende in una massa cristallina bruna, in piccola parte pastosa. Eseguite le determinazioni come per i precedenti, si sarebbe avuto un calore di formazione di sole 1600 cal. (a 23°).

Acido picrico ed *α-metilindolo* (¹).

Il picrato fu preparato da soluzione alcolica e per fusione; l'α-metilindolo proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum.

(¹) Bruni e Carpenè, loc. cit.

a) Ac. picr. gr. 8,69, α-metilindolo gr. 4,97, corrisp. a 0,038 gr.-mol. circa, in 380 gr. di alcool di 95 %. Equival. del sistema = 252 circa.
Abbass. trovato = 0°,665.
Calore di soluz. mol. = — 4410.

b) Picrato di α-metilindolo gr. 13,66, id. id.
Abbass. trovato = 0,°979.
Calore di soluzione mol. = — 6492.
Calore di formazione del picrato α-metilindolo = 2082 cal. (a 25°,3).

Geologia. — *Il Gothlandiano in Sardegna.* Nota dell'ingegnere Michele Taricco, presentata dal Socio C. F. Parona.

Il Gothlandiano in Sardegna fu trovato dal Lamarmora con certezza in due punti lontani tra loro, e cioè a Goni, dove esso è rappresentato da scisti neri ardesiaci a *Monograptus*, e a Xea [1] Sant'Antonio presso Fluminimaggiore, rappresentato da calcari ad *Orthoceras*, a *Monograptus* ed a *Cardiola interrupta* Sow., fauna questa che, illustrata dapprima dal Meneghini, è stata ripresa in istudio dal prof. Canavari, che con magica arte è riuscito ad isolare un materiale paleontologico della più alta importanza.

Lo scrivente ha già dimostrato [2] l'esistenza del Gothlandiano in parecchi altri punti della Sardegna centrale (Gadoni in due punti, Ballao in due punti, Armungia in un punto) ove esso è rappresentato da scisti neri ardesiaci a *Monograptus* e da calcari scistosi con *Orthoceras* e crinoidi mal conservati; i calcari sono intercalati agli scisti neri o sovrapposti ad essi; per i calcari sovrapposti è opportuno di lasciare una riserva sul riferimento cronologico, consigliata dal fatto che una parte di essi nel Gerrei contiene una fauna a *Clymeniae* e *Goniatites* scoperta dal prof. Lovisato [3], la quale fa ritenere tali calcari del Devonico.

Uno dei fossili meno obliterati che raccolsi nella località più importante (Corona Mizziu, 514 m., poco ad est delle case della Miniera Su Suergiu) è parso al prof. Parona, con grande probabilità, una *Clymenia ondulata* Mstr., ciò che avvalora il riferimento al Devonico.

Scopo della presente è di rendere nota l'esistenza, in quattro nuove località dell'Iglesiente-Arborese, di tracce sicure di gothlandiano e, in una località fossilifera della Sardegna orientale media, di probabile gothlandiano.

[1] Xea (pronunciare Jéa, j francese) è nome comune che significa località pianeggiante o a leggero declivio ai piedi di rilievi montuosi a pendìo più ripido.

[2] *Osservazioni geologico-minerarie sui dintorni di Gadoni e sul Gerrei*. Boll. Soc. Geol., 1911.

[3] *Sul devoniano nel Gerrei*. Rend. Accad. Lincei, vol. III, 1894, pag. 132.

Accennerò infine ad altre località per cui il riferimento si basa solo su affinità litologiche.

Lembo di Fontanamare. — A nord-est e a forse un centinaio di metri dall'abbeveratoio posto lungo la strada Iglesias-Nebida dove questa incomincia la salita di Fontanamare, fu aperta in passato una piccola cava per pietra da calce fra il detrito dell'altopiano di Campomà, le formazioni travertinose dovute agli stillicidii calcarei che da esso provengono e la panchina, che quivi si spinge a più di 30 metri d'altezza sul mare. I calcari della cava sono azzurri ceroidi con grosse venature sinuose, giallastre, limonitiche, talora rubefatte; i calcari si presentano in banchi di potenza variabile fino a circa m. 0,80, ma il loro andamento è discontinuo ed assai irregolare, come se dovuto a forti dislocazioni locali. In una testata la direzione dei banchi è circa nord-sud, con forte immersione ad est. In seguito le poche altre testate seguono una direzione est-sud-est ovest-nord-ovest, con immersione a nord e pendenza non forte, ma scompaiono ben presto, dopo uno sviluppo in direzione di un 300-400 metri, sotto il detrito di falda dell'altipiano; passano però sotto la potente panchina della spiaggia e affiorano di nuovo nella insenatura di Fontanamare in pochi resti battuti continuamente dalle acque del mare, su cui non sporgono che poco più di un metro. Tali calcari attrassero la mia attenzione per la profonda, evidentissima analogia di struttura che essi hanno con altri del Fluminese e del Gerrei e segnatamente con quelli di Ballao. La parte calcarea azzurrina presenta spesso tracce di fossili, essenzialmente orthoceratiti, di cui essa talvolta prende interamente la forma, come se la roccia fosse dovuta ad un impasto di *Orthoceras* con fanghi limonitici. Al letto di questi calcari si presentano in sottili straterelli fratturati, che per il loro sviluppo potrebbero sfuggire ad una osservazione superficiale, altri calcari più neri e cristallini, identici a quelli di Xea S. Antonio e, come questi, ricchissimi di fossili; vi trovai due *Cardiola interrupta* Sow., e numerosi *Orthoceras*; qualche anello limonitizzato di *Orthoceras* si trova persino nel poco detrito degli straterelli, con sifone e superficie interne ben conservate.

Il lembo, per la limitatissima sua apparizione, è sfuggito sinora all'osservazione di quanti si occuparono dell'altopiano di Campomà e non meriterebbe per sè stesso una speciale attenzione se, per la sua posizione, non potesse portare un po' di luce sulle formazioni che lo accompagnano. Purtroppo il detrito di falda, il travertino e la panchina a tetto, l'eocene lignitifero che vi si appoggia a letto, mascherano in buona parte il piccolo lembo di gothlandiano e rendono oscuri i suoi rapporti colle rocce sottostanti, probabilmente gli scisti ordoviciani (?) di Gonnesa, ricchi di brachiopodi nelle cave presso il paese e nella trincea a valle della stazione.

Sopra i calcari ad *Orthoceras* compaiono degli scisti nerastri o giallastri, minutamente fogliettati, più alterabili in materia polverosa degli scisti precedenti, spesso con intercalazioni di straterelli o lenticelle limonitiche, resistenti, di qualche centimetro di spessore, che sovente hanno sulla superficie

tracce organiche evidenti, non ben conservate, probabilmente di spongiari. Anche gli scisti fogliettati dànno qualche raro esemplare di un piccolo brachiopodo. Questa formazione si taglia salendo la strada per Nebida, prima di arrivare alle cosidette anageniti, che altro non sono che conglomerati scistosi costituiti o esclusivamente da scisti vinati o da scisti e ciottoli calcarei, raramente di quarzitici. In questa anagenite ho invano cercato tracce di ciottoli gothlandiani; la ricerca mi fruttò invece begli esemplari di ciottoli oolitici e ad *Archaeocyathus* del cambriano sardo superiore, fornendo così una prova sicura che le anageniti sono posteriori al cambriano della carta geologica dell'Iglesiente del 1888.

Lembo di Domusnovas. — In occasione di una gita nell'Oridda (Domusnovas) seppi dalla guida che nei dintorni di Domusnovas si erano fatte in passato inutili ricerche di carbone in una regione scistosa a un paio di chilometri ad est del paese. La notizia mi parve importante, perchè già in altri punti della Sardegna (Gadoni, Villaputzu, ecc.) il colore nerissimo degli scisti ardesiaci e dell'argilla da essi derivante aveva attratto l'attenzione dei ricercatori di miniere di carbone. Recatomi l'anno scorso, in uno dei rari giorni liberi, a Domusnovas, ebbi la soddisfazione di accertare la presenza di piccoli lembi di calcare gothlandiano, ricco di *Orthoceras* e, in qualche punto, ricchissimo di *Monograptus* un po' obliterati, talora a idrosomi sporgenti, riferibili per le dimensioni, la forma e la densità delle teche al *M. colonus* Barr. La località trovasi in regione su Nuargi-sa Perdera; e gli affioramenti di calcare zeppo di graptoliti e di scisti neri, si iniziano immediatamente sulla sinistra del torrente che passa fra l'u e l'N di su Nuargi, nel punto frequentato dalle lavandaie del paese. Anche qui, come a Fontanamare, gli affioramenti calcarei sono sporadici e di poca apparenza sulla regione leggermente ondulata, costituita a nord, (e cioè a letto dello strato calcareo, diretto circa est-ovest, con pendenza media di 30° ed immersione a sud), di scisti più antichi e, a sud, di detriti alluvionali e di arenarie ritenute eoceniche. Immediatamente sotto i calcari stanno gli scisti neri, in cui furono eseguite le ricerche minerarie con un pozzetto ad ovest e con una trincea ed un pozzetto a qualche centinaio di metri ad est; nel loro detrito, ormai ridotto ad argilla, e in quello, più conservato, di un pozzo per abbeveratoio da poco scavato non son riuscito a trovare graptoliti.

La formazione viene a contatto, verso nord, con scisti verdastri, in cui trovai tracce tondeggianti biancastre che sembrano ricordare l'*Oldhamia* del cambriano sardo; a poche decine di metri più a nord, lungo la strada campestre, gli scisti sono ricchissimi di brachiopodi.

Dintorni di Villacidro - Valle d'Aletzi. — Nel mese di vacanze estive passate quest'anno a Villacidro, ho fatto qualche escursione nei din-

torni, interessanti per i fenomeni di mineralizzazione e di metamorfismo al contatto tra scisti e graniti, di cui ebbe già ad occuparsi il Lotti [1].

Il motivo tettonico della regione più prossima al Campidano (Tavoletta di Villacidro) è, in complesso, semplice: trattasi di una grande anticlinale di scisti metamorfici ricoprente il granito, erosa da sud a nord dalle vallette seguenti: Valle monoclinale del Leni, diruta sulla destra ove affiorano le testate dei banchi, più dolce e svasata allo sbocco nella pianura sulla sinistra, ove il pendìo segue l'inclinazione dei banchi; Valle monoclinale del Narti, come la precedente; Val Castangia, di erosione nei graniti, che arrivano a circa metà altezza sui fianchi e si distinguono per le loro pareti a picco o assai scoscese, mentre le parti superiori, occupate dagli scisti metamorfici culminanti a M. Omu (601), hanno pendenze meno sentite; Val Coxinas, splendido esempio di paesaggio granitico, a numerose cascate (Sa Spendula ecc.) cui seguono *caldaie* o marmitte erose dal torrente al piede di ciascuna: in alto le rocce metamorfiche raggiungono l'altezza di m. 859 a M. Margiani. Viene in seguito la vallata di Aletzi e sue diramazioni (Tavoletta di Gonnosfanadiga) in cui predominano le rocce scistose, a metamorfismo decrescente verso nord; le rocce eruttive sono rappresentate da dicchi di porfidi quarziferi.

Ripetute ricerche di fossili praticate sul versante est di M. Omu, ove gli scisti neri non presentano che un inizio di metamorfismo, non hanno avuto per risultato se non il ritrovamento di un esemplare a tracce dubbie argentee di graptoliti. Più fortunate furono le ricerche più a nord, nella vallata di Aletzi. Quivi, a partire dalla Dispensa Cappedda e salendo lungo la valle di Riu Acqua su Ferru, diramazione della valle Aletzi, la strada taglia continuamente scisti neri ardesiaci (e in un punto un filone di porfido quarzifero) sino al forno di calce posto alla confluenza di due vallette a nord-ovest di quota 333. A forse un 200 m. a monte del forno, lungo la valletta più a nord, agli scisti neri sono intercalati, in straterelli assottigliati, dei calcari scistosi nerastri, utilizzati pel forno a calce; hanno direzione est-ovest, pendenza di circa 45° e immersione a nord; dopo qualche ricerca vi trovai tracce sicure di *Orthoceras* (di cui uno di dimensioni vistose, quali quelle dell'*O. grande* Menegh.) e, quel che più importa, tracce sicure, deformate, di *Monograptus*. Nonostante la cattiva conservazione, che difficilmente permetterà determinazioni specifiche, non v'ha dubbio che tanto gli scisti neri, che più in alto, ad est di Genna Gruxi, mi diedero un bell'esemplare di *Monograptus*, quanto i calcari fossiliferi del forno, siano del Gothlandiano. Gli scisti neri occupano tutto il rilievo compreso fra le vallette confluenti al forno, e si sviluppano pure sul versante sud di Serra Longa. Assai meno

[1] *Feldspato nel giacimento ferrifero di S. Leone presso Cagliari*, Boll. Com. Geol. *1885. Osservazioni geologiche e minerarie sui dintorni di Villacidro*. ibid. 1898 Ref.

sviluppati sono i calcari; di essi si nota un affioramento tra G. Sili e G. Argiolas, a circa metà costa; sono compatti, scistosi; la parte scistosa, distribuita in sottili straterelli, emerge sulla parte calcarea, dando alla roccia l'identico aspetto di quelli di Piscia Quaddu (Gadoni), di M. Lapano (Teulada), di Sedda S'era (Burcei) ecc.

Gonnosfanadiga-Regione Prameri. — Uno dei punti più interessanti per la discreta conservazione dei fossili è quello trovato in regione Prameri, posta sulla strada che da Gonnosfanadiga, passando sulla sinistra di Gutturu Fenugu, sale, ridotta a sentiero, al M. Linas (m. 1236). L'ascensione fatta l'inverno scorso mi aveva dimostrato l'opportunità di fare qualche ricerca verso Domu de Prameri, ove gli scisti carboniosi ardesiaci si presentavano promettenti, tanto più che già il Lamarmora aveva trovato tracce indeterminabili di graptoliti in un punto, non chiaramente individuato, della zona. L'analogia con altre zone graptolitiche mi pareva anche più chiara per la presenza di calcari scistosi cristallini sulla sommità della salita a continui zig-zag lungo il Canale Cesa. Tornatovi quest'estate, vi trovai bel materiale sotto e a sud di Sa Guardia (m. 428), costituito da scisti neri a *Monograptus* incavati o ripieni di sostanza polverulenta, notevolmente più piccoli e meno deformati di quanti abbia visto finora in Sardegna. Tra le forme rettilinee di idrosomi ne trovai una avvolta, a teche non chiare, probabilmente di un *Cyrtograptus*; lo studio delle prime, che spero di completare con nuove raccolte, m'ha dato con certezza il *M. colonus* Barr. em. Pern.; un *M. priodon* Barr. var.; probabile è il *M. vomerinus* Nich.

Gli scisti graptolitici sono intercalati in una potentissima zona di scisti nodulosi e di corneane, su cui si svolge l'intera salita al M. Linas dopo il primo attto dei graniti di S. Severa.

Baunei. — Il pittoresco paesello giace ai piedi di una vistosa *falaise* di calcari mesozoici e poggia su scisti indicati complessivamente dal Lamarmora come cristallini. Lasciando da parte interessanti osservazioni che si possono fare, a partire da Lotzorai, sui rapporti fra gli scisti ed i graniti, che confermano pienamente la posteriorità dei graniti, si osserva, appena oltrepassato Baunei e prima di arrivare alle cave di cantoni di calcare oolitico (calcare la cui presenza mi sembra sfuggita al Lamarmora e al De Vecchi) che sopra gli scisti fogliettati più o meno filladici o quarzosi affiorano testate calcareo-scistose, nel cui detrito mescolato a quello abbondantissimo della *falaise* giurassica, si possono raccogliere discreti esemplari di *Orthoceras* e crinoidi che ricordano assai da vicino quelli del Gothlandiano in esame. Non avendo trovato fossili negli scisti neri ardesiaci che hanno un notevole sviluppo dal km. 19 al km 22 ÷ 23 della Nazionale per Dorgali, nè tracce di *Monograptus* o di *Cardiola* nei calcari, nè potendo per ovvie ragioni affron-

tare la determinazione degli *Orthoceras*, non ben conservati, riterrò dubbio il riferimento al Gothlandiano degli strati di Baunei; il rinvenimento ha tuttavia una certa importanza, perchè non venne finora sospettata la presenza di fossili del paleozoico medio in quella regione, segnata nelle carte come costituita di scisti cristallini.

Ciottoli del gothlandiano. — Un bellissimo ciottolo del calcare nero ad *Orthoceras* di Domusnovas trovai nel conglomerato ritenuto eocenico, che è tagliato da una trincea della strada Iglesias-Domusnovas a circa un chilometro da Domusnovas. Non trovai invece resti di gothlandiano nel ceppo di Montevecchio, anch'esso ritenuto eocenico, nel quale invece abbondano i ciottoli di calcari mesozoici, tra cui non rari quelli oolitici, che non vidi in posto se non nella Nurra ed a Baunei.

Sotto il cimitero di Villasalto, negli scisti neri, si trova qualche rara intercalazione sottile di calcare nerastro cristallino, di aspetto identico a quello di Fontanamare. In un punto della vecchia strada pel Sarrabus trovai un bellissimo pezzo ad *Orthoceras* e a *Cardiola interrupta* fra gli scisti; senonchè la sua forma tondeggiante e la sua superficie liscia lo dimostrano un ciottolo, diminuendo così il suo valore stratigrafico.

Nella potente formazione caotica costituita di grossi massi arrotondati di porfido rosso e di ciottoli più minuti di scisti e di quarziti, che si incontra all'uscita di S. Nicolò Gerrei verso Ballao e che per la sua posizione altimetrica rispetto alla valle attuale può far pensare ad un deposito glaciale o ad un fenomeno di cattura o ad una migrazione del corso del Rio Tolu, ho trovato un ciottolo di *hornfels* lidico con un *Monograptus* incavato, di due centimetri di lunghezza. A qualche chilometro da San Nicolò, verso S. Andrea Frius, analoga roccia in posto non diede tracce di fossili.

Gothlandiano incerto. — Alla miniera S'Acqua Bona (Fluminimaggiore) gli scisti neri compaiono nei lavori minerarî lungo la destra del torrente fin dove questa si biforca presso C. Puddu 182. Quivi sugli scisti neri si appoggiano calcari scistosi, già utilizzati come pietra da calce; essi non sono segnati sulla Carta geologica dell'Iglesiente.

A Monte Lapano (Teulada) compare una potente formazione di calcari saccaroidi che si appoggia a sud-est, nella valle di Porto Pirastu, alla vasta zona granitica più meridionale della Sardegna. Al contatto si osservano i più caratteristici minerali delle mutue azioni tra le due rocce: granati, anfiboli, pirosseni, clorite, magnetite. A tetto di vecchi lavori minerarî per magnetite è interessante la presenza di calcari saccaroidi con sottili intercalazioni scistose, che più vicino al contatto si risolvono in istraterelli regolari di granato biancastro o di un silicato a minuti prismetti verdi; l'aspetto d'insieme di tali calcari ricorda perfettamente quello dei calcari di Gadoni.

A circa 1500 m. ad est di P. Serpeddi (1069), e a circa 300 m. a sud di Ovile Musui, si trova una ristretta area di calcari scistosi fogliettati, identici a quelli di Gadoni, in parte erosi e sostituiti da solfuri metallici parzialmente ossidati.

Alla base occidentale del rilievo isolato di Monreale (Sardara) trovansi scisti nerissimi, che spesso presentano sulla superficie di stratificazione delle tracce lineari irregolarmente dirette. Interpreto tali tracce come graptolitiche e la zona come resto dell'unione tra il gothlandiano del sud-ovest della Sardegna con quello del Gerrei-Barbagia.

Scisti nodulosi, (Knoten, Fleckenschiefer) e scisti a chiastolite. — Già il Lotti (1885), dal paragone tra gli scisti neri pigmentati, passanti a scisti chiastolitici di Villacidro, e quelli dell'Elba, fu indotto a ritenere del siluriano superiore gli scisti di Villacidro. Le analogie degli scisti di M. Fabrello che ho avuto occasione di vedere in una gita all'Elba, con quelli non solo di Villacidro, ma di Gonnosfanadiga, di Meana Sardo, di Baunei (S. Lussurgiu e km. 12 della Nazionale), di Teulada (M. Lapano), di Monte Narba (San Vito), sembrano giustificare l'estensione del riferimento al Gothlandiano di tutti questi scisti, tanto più che in ognuna delle località si hanno, più o meno chiaramente collegati, dei calcari gothlandiani o con verosimiglianza tali. Quest'ultima condizione di cose manca, o non fu da me osservata, per gli analoghi scisti di Ingurtosu (Arbus) descritti dal Riva, e per quelli dei dintorni di Donori. Per il gruppo di Villacidro-Gonnosfanadiga i *Monograptus* di Aletzi e di Sa Guardia sono la più eloquente dimostrazione che l'induzione del Lotti era pienamente giustificata.

Concludendo, il Gothlandiano si presenta in numerosi punti della Sardegna meridionale, e fra i piani del paleozoico sardo è quello che mi pare avere un contenuto paleontologico e litologico più caratteristico. Se ad esso vanno ascritti gli scisti neri ardesiaci e quelli nodulosi e a chiastolite che son derivati dai primi per metamorfismo prodotto da rocce eruttive, la sua importanza cresce per la notevole area che viene ad occupare.

Il Gothlandiano sardo pare abbia con quello delle Alpi Carniche, che i proff. Gortani e Vinassa de Regny vanno rilevando, qualche analogia che potrà essere lumeggiata con studî più dettagliati in Sardegna.

Patologia vegetale. — *Su l'inquinamento del terreno con sostanze nocive prodotte dai funghi parassiti delle piante.* Nota di E. PANTANELLI, presentata dal Socio G. CUBONI.

Loew (1910-1911) si è occupato della produzione di acido butirrico e di altre sostanze dannose alle radici delle piante da parte di batteri anaerobii che inquinano certi terreni poco aereati; Greig-Smith (1910-1912) ha dimostrato la presenza di sostanze nocive in determinati terreni, indicandole come *batteriotossine*; la tossicità delle acque che scolano da terreni torbosi è stata posta in luce da Dachnowski (1908-1912); infine Schreiner, Sullivan, Reed e Shorey (1909-1912) hanno dimostrato la frequenza di una quantità di sostanze organiche nocive nel terreno agrario. Non mi consta però che sia ancora studiata la questione, se i funghi che attaccano le parti sotterranee delle piante in condizioni naturali di parassitismo possano secernere in vita sostanze dannose alle piante in quantità tale che diffondendo nel terreno lo inquinino fino ad una certa distanza dalla parte attaccata, o lascino queste sostanze nella parte colpita anche dopo la morte, in modo che il terreno resti inquinato per un certo tempo.

Le prime esperienze in proposito furono fatte nel 1910 nel seguente modo:

Foglie di frumento invase da *Septoria graminum* furono tagliuzzate, inumidite col doppio peso di fenolo all'1 °/₀ e lasciate macerare per 24 ore a 25°; il materiale fu poi spremuto attraverso una fitta tela e il liquido limpido, brunastro, che non conteneva conidii di *Septoria*, fu in parte riscaldato in bagnomaria bollente per 5', in parte scosso con egual peso di terra argilloso-silicea e poi separato per centrifugazione, in parte adoperato crudo. Questi preparati furono filtrati per porcellana e fatti agire sopra cariossidi di frumento sterilizzate esternamente con solfato di rame al 5 °/₀ e poi rigonfiate in acqua sterile e poste a germinare su carta bibula in grandi scatole di Koch sterili. Ad ogni 100 cariossidi furono aggiunti 10 cc. di liquido in prova. Dopo 9 giorni a 20° il frumento era germinato nelle seguenti proporzioni:

Controllo (acqua)	96 °/₀
Infuso crudo	76 »
» riscaldato	88 »
» scosso con terra	96 »

Il liquido crudo fu più dannoso dell'infuso riscaldato; la terra asportò totalmente le sostanze nocive.

In un'altra prova la terra stata a contatto con l'infuso crudo fu a sua volta estratta con egual volume di acqua distillata. In ogni cultura furono aggiunti 25 cc. di liquido a 250 cariossidi. Dopo 5 giorni a 20° contammo le seguenti percentuali [1].

	Lunghezza delle plumule				Totale	Non
	più di 15 mm.	5-15 mm.	2-5 mm.	1-2 mm.	germinate	germinate
Controllo	0	74,3	20,0	0	94,3	5,7
Infuso crudo	0	3,1	0,8	26,2	30,1	69,9
" riscaldato	0	0	0	35,7	35,7	64,3
" scosso con terra .	71,5	4,0	4,0	0	79,5	20,5
Estratto di terra impregnata	0	17,5	0	6,3	23,8	76,2

L'infuso crudo fu più dannoso dell'infuso riscaldato; *la terra asportò in prima istanza quasi completamente le sostanze nocive, ma poi ne cedette di nuovo una gran parte all'acqua pura.*

In una terza esperienza fu aggiunto un controllo anche per la terra. Dopo 8 giorni a 20°:

	Lunghezza delle plumule			Totale	Non
	più di 15 mm.	5-15 mm.	1-5 mm.	germinate	germinate
Controllo	90,5	5,9	0,4	96,8	3,2
Infuso crudo	7,2	62,3	21,0	90,5	9,5
" riscaldato	40,9	45,9	9,5	95,3	4,7
" scosso con terra . . .	22,4	54,5	17,4	94,3	5,7
Estratto di terra impregnata .	85,0	9,9	0,6	95,5	4,5
" " non impregnata	47,5	20,2	29,4	97,1	2,9

Il resultato, conforme del resto al precedente, fu questa volta molto netto. Che la terra adoperata per se stessa non fosse inquinata, è mostrato dal controllo. Altre considerazioni, p. es. sul cambiamento profondo di composizione che l'infuso subiva a contatto del terreno, rimando a più estesa comunicazione.

Esperienze del tutto analoghe furono nel 1910 eseguite con piante di melone invase al colletto da *Fusarium niveum* e con senape bianca invasa da una forma di *Pleospora*. I resultati furono sempre concordi, almeno nel riguardo qualitativo. Col materiale di senape fu anche tentata una separazione delle sostanze velenose, precipitando l'infuso con alcool fino al tenore del 30 e del 45 %.

I precipitati (*a* e *b*) furono raccolti e lavati subito con alcool al 30 o al 45 %, indi spappolati in acqua sterile, portandoli ad $^1/_4$ del volume del-

[1] Durante le manipolazioni di sterilizzazione e lavaggio qualche seme sfugge; le percentuali sono quindi calcolate in base ai semi realmente esistenti nella cultura.

l'infuso primitivo. In una sola esperienza su cinque si riuscì ad evitare inquinamenti batterici:

	Lunghezza delle plumule			Totale	Non
	più di 15 mm.	5-15 mm.	1-5 mm.	germinati	germinati
Controllo	52,7	19,4	10,4	82,5	17,5
Infuso crudo	0	0	34,6	34,6	65,4
" riscaldato	24,8	15,9	12,9	53,6	46,4
" scosso con terra	0	10	34,9	44,9	56,1
Estratto di terra impregnata . . .	11,5	14,6	30,8	56,9	43,1
Preparato *a* crudo	0	20,0	10,6	30,6	69.4
" riscaldato	0	30,0	11,6	41,6	58,4
" scosso con terra . . .	0	35,6	12,7	48,3	51,7
Estratto di terra impregnata con *a*	20,8	13,4	12,7	56,9	43,1
Preparato *b* crudo	0	12,5	24,8	37,3	62,7
" " riscaldato	0	18,9	30,2	49,1	50,9

Il precipitato alcoolico dell'infuso sembrerebbe anche più dannoso dell'infuso stesso, anche precipitando con così poco alcool, che a fatica le albumine native dovrebbero precipitare. Bisogna però considerare che le sostanze nocive precipitate dall'alcool erano concentrate in un volume quattro volte minore del primitivo.

La prova fu ripetuta con lo stesso materiale, già molto guasto, di senape invasa dal fungillo, ma i semi furono posti a germinare in sabbia quarzosa sterile, anzichè su carta bibula. I liquidi tossici furono uniformemente distribuiti con un polverizzatore sterilizzato. Oltre che con alcool al 45 $^0/_0$, l'infuso tossico fu precipitato con ammoniaca, fosfato ammonico e cloruro calcico; il fosfato tricalcico doveva trarre seco le materie colloidi, almeno in parte (Cohnheim). I precipitati dopo lavatura furono spappolati in acqua e tutti i liquidi filtrati per porcellana. In ogni scatola, con 200 semi e $^1/_2$ kg di sabbia, se ne posero 50 cc. + 50 cc. di acqua, due giorni dopo la semina. Passati 10 giorni, si contarono:

	Seminati	Germinati	Non germinati
Controllo	200	162	38
Infuso crudo	"	0	200
" riscaldato	"	2	198
Precipitato alcoolico	"	10	190
" con $Ca_3(PO_4)_2$ . .	"	30	170
Infuso scosso con terra . . .	"	100	100
Estratto di terra impregnata .	"	103	97
" " non impregnata	"	165	35

In questo caso la terra argillosa spogliò notevolmente l'infuso della sua tossicità, ma cedette al solito all'acqua pura gran parte delle sostanze no-

cive. La tossicità fu quasi eguale per l'infuso crudo e riscaldato; i suoi componenti colloidali ebbero una notevole azione tossica, minore però rispetto all'esperienza precedente. Il materiale di partenza era, come si disse, più guasto.

Esperienze analoghe furono ripetute nel 1911 adoperando la regione del colletto di fave colpite da *Sclerotinia Libertiana*, di medica colpita da *Fusarium incarnatum*. I resultati essendo concordi, era dimostrata la possibilità *che la terra, specialmente se contiene materiali argillosi, s'impregni di prodotti velenosi provenienti dalla decomposizione di organi vegetali infetti da parassiti fungini.*

A queste esperienze si può obbiettare, che adoperando gli interi organi infetti non si sa se le sostanze velenose provengano dal fungo o dalle cellule dell'ospite [1]. In un secondo stadio della ricerca si ricorse quindi a culture pure, nel 1911 di *Sclerotinia Libertiana*, nel 1912 di *Fusarium incarnatum*, secondo la metodica da noi consigliata al dott. Bruschi (loc. cit.), la quale permette di separare le sostanze contenute nel micelio vivente da quelle che con l'invecchiare della cultura si accumulano nel substrato.

La *Sclerotinia Libertiana*, allevata in grandi culture con 500 cc. di gelatina nutritizia [2], la fluidifica totalmente in circa 3 mesi a 15-20°. Il liquido culturale (gelatina fluidificata) ha allora reazione nettamente alcalina, è limpido, bruno-nerastro, di odore aminico assai spiccato, ed ha una composizione così poco favorevole allo sviluppo dei batterii, che lasciato scoperto non s'inquina prima di una settimana. Comincia a precipitare quando l'alcool supera il 60 %. Il grosso micelio niveo, senza conidii di alcuna sorta, contiene allora poche cellule vive, a parete fortemente spessita. Il metodo di esperienza fu il solito; tanto il succo miceliare come il liquido culturale furono esattamente neutralizzati con H_2SO_4 $^1/_{10}$ normale. I liquidi così preparati furono aggiunti a culture in pozzolana o terra sterile, già umida, entro grandi scatole di Koch, come già avevo proceduto per la senape. In due settimane si ebbe:

	Liquido aggiunto	Substrato	Erba medica Seminati	Erba medica Germinati	Trifoglio pratense Seminati	Trifoglio pratense Germinati
A.	100 cc. acqua	pozzolana	250	138	250	197
B.	50 » » + 50 cc. succo micel. neutr.	»	»	135	»	126
C.	» » » + » liq. cultur. neutr. crudo	»	»	146	»	21
D.	» » » + » liq. cultur. neutr. riscaldato	»	»	110	»	75
E.	» » » + » preparato all'alcool (65 %)	»	»	136	»	53
F.	» » » + » liq. cultur. neutr. crudo	terra arg. sil.	»	140	»	152
G.	» » » + » liq. cultur. neutr. crudo	»	»	142	»	205

[1] Cfr. le considerazioni in proposito di Bruschi, questi Rendiconti, 1912, I sem., pag. 225-227.

[2] Estratto all'1 % di fusti di fava 1 litro; nitrato ammonico 10 gr.; fosfato monopotassico 5 gr.; solfato magnesiaco 5 gr.; glucosio 20 gr.; gelatina 100 gr.

Per il trifoglio l'esperienza mostrò chiaramente che: *il liquido culturale crudo era molto più nocivo del succo miceliare* (micelio già vecchio), *perdeva già in parte la sua tossicità col riscaldamento, i suoi componenti insolubili al 60 °/₀ erano tossici, la pozzolana con le sue grossolane particelle cristalline non assorbiva le sostanze velenose, mentre il terreno le tratteneva in gran parte in forma non accessibile alle radici.* Queste avevano le punte vizze, imbrunite o totalmente disfatte nelle culture *C*, *D*, *E*, senza aver potuto superare i 2-3 mm. di lunghezza, in *F* si erano bene sviluppate se il seme era sviluppato profondamente, mentre le superficiali erano vizze ed imbrunite; ciò prova che le materie velenose erano state trattenute dal primo strato di terra.

La medica pare invece che fosse stimolata da qualche sostanza contenuta nel liquido culturale crudo, così che solo il liquido riscaldato depresse e non molto la germinazione. Però le radici dei primi semi germinati erano arrestate nello sviluppo con punte imbrunite o morte nelle culture *C*, *D*, ed *E*, le radici dei semi germinati per ultimo erano invece sane; ciò prova che le materie dannose già si erano alterate. La medica dovette quindi la sua salvezza anche alla più lenta germinazione.

Preparati tossici di *Scl. Libertiana* furono fatti agire anche su pianticelle di un mese di ceci (*Cicer arietinum*) e lenti (*Lens esculenta*) allevate in pozzolana sterile. Il succo miceliare non produsse alterazioni; il liquido culturale crudo, neutralizzato, produsse regolarmente la morte dell'intera pianta dalla sera alla mattina, il liquido culturale riscaldato a 100° produsse eguale effetto in 2-3 giorni.

Agronomia. — *Sul comportamento dei semi delle piante spontanee nel terreno e sulla scarsa efficacia dei lavori del suolo per provocare la distruzione delle erbe infestanti.* Nota di O. MUNERATI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Uno dei problemi che più preoccupano coloro che tendono a rendere più intensiva l'industria dei campi, è certo quello della lotta contro le erbe infestanti. Generale è, infatti, la constatazione che dalle profonde e frequenti arature del suolo e dalle laute concimazioni traggono rigoglio e incremento non solo le piante coltivate, ma ancora, e spesso più, le piante spontanee.

Dato che le lavorazioni in genere e le lavorazioni superficiali in ispecie sono state sempre considerate dagli agronomi come uno dei mezzi più efficaci e fondamentali nella lotta contro le piante infeste, e osservando d'altra parte come, ad esempio, nella Bassa Valle del Po, dove da tempo remoto è consuetudinaria la rottura delle stoppie con aratura superficiale e dove la terra

si ara e si riara poi persino 4-5 volte nel periodo estivo-autunnale, l'agricoltore si dibatta costantemente in mezzo alle più gravi difficoltà, mi ponevo alcuni anni addietro il quesito se i lavori, sia pure frequenti, del suolo, esercitino davvero un'azione efficente anche ai riflessi della distruzione delle cattive erbe che si propagano per seme, nel senso che essi affrettino effettivamente o comunque favoriscano la germinazione delle sementi trovantisi nello strato coltivabile.

Riprendendo ed allargando le indagini di Nobbe ([1]), di Haenlein ([2]), di Schribaux ([3]), già dal 1903 io mi ripromettevo di affrontare appunto tutto il vasto problema delle malerbe della fertile Bassa Valle Padana, studiando il comportamento delle specie più infeste in diverse condizioni di ambiente, in laboratorio e in pieno campo; permanenza in superficie e in profondo dello strato coltivabile; passaggio attraverso il tubo digerente degli animali domestici; permanenza più o meno prolungata nei colaticci e nello stallatico, ecc.: con raffronti, per una medesima specie, fra semi di diversa età e con trattamenti diversi.

Di alcune mie osservazioni ebbi anche l'onore di riferire alla R. Accademia dei Lincei ([4]), e in questa Nota limito la esposizione a considerare soprattutto la conservazione della vitalità delle sementi in rapporto alle lavorazioni superficiali e profonde del terreno.

*
* *

L'età del seme delle piante infeste in riferimento alla conservazione delle specie. — Il fattore « età » ha una indubbia grande importanza, nei riguardi del comportamento dei semi delle piante infestanti e della conservazione della loro vitalità. I semi nella maggior parte delle specie si rendono tanto più pronti a germinare (sino a un dato limite, si comprende) quanto maggior tempo è intercorso tra il momento della loro maturanza (e conseguente naturale caduta al suolo) e il momento in cui se ne vuole determinare la facoltà germinativa.

([1]) Die Resistenz von Samen gegen die äusseren Factoren der Keimung. *Die Landw. Versuchs Stationen,* anno 1877.

([2]) *Ueber die Keimkraft von Unkrautsamen,* c. s., anno 1880.

([3]) *Bulletin de la Société nationale d'agriculture, Journal d'agriculture pratique,* annate varie.

Nell'ultimo periodo si occuparono della stessa questione: il Gola (*Annali dell'Accademia Reale delle Scienze di Torino,* ecc.); il Kraus (*Fühlings Landw. Zeitung* e *Arb. der D. L. G.*); il Petersen (*Deut. Landw. Presse*); il Kling (*Die landw. Versuchs.*); il Gumbel (*Landw Jahrbücher*); ecc.

([4]) *La vitalità dei semi nel terreno e il suo rapporto col grado di infestività delle specie spontanee. La distruzione dei semi delle piante infeste per parte degli animali domestici. L'azione efficente dell'apparato masticatore nella distruzione dei semi da parte degli animali domestici. Sulla presunta perpetuazione delle specie infeste attraverso lo stallatico* (Rendiconti, volumi XIX e XX).

Ecco le cifre medie di numerosissime osservazioni sulle principali erbe infeste della Bassa Valle del Po, da me compiute nel decennio 1903-1912:

	Nello spazio di un mese germinarono		
	Semi dell'annata	Semi di un anno	Semi di 2 o 3 anni
Avena fatua L, semi grossi . . .	12 %	80 %	92 %
Avena fatua L, semi piccoli . . .	4 "	42 "	55 "
Lathyrus Aphaca L.	3 "	18 "	40 "
Vicia hirta Balb.	12 "	35 "	60 "
Vicia segetalis Thuill.	9 "	40 "	55 "
Rumex Crispus L.	2 "	20 "	40 "
*Rapistrum rugosum (*L.*) All.*	0 "	3 "	4 "
Myagrum perfoliatum L.	3 "	8 "	12 "
Sinapis arvensis L.	10 "	60 "	70 "

I semi dell'annata si intendono messi in germinatoio appena raccolti. I semi che non figurano germinati si conservano più o meno integri e completamente vitali, continuando a germinare successivamente e saltuariamente per un lungo periodo di tempo. Le cifre esposte subiscono variazioni anche secondo le annate, il grado di maturanza dei semi, ecc.

Vi sono, in ogni caso, dei semi che si mantengono ingerminabili anche se di due o più anni, e il cui comportamento offre davvero il più grande interesse dal punto di vista biologico. In generale si può affermare che *quanto meno rapidamente un seme diviene capace di germinare, tanto più elevato è il grado di infestività della specie.*

* * *

Il diverso comportamento dei semi in germinatoio e in pieno campo. — Le variazioni più o meno sensibili o brusche di calore e di umidità agiscono diversamente sul comportamento dei semi delle diverse specie infeste, ed anche il fattore *luminosità* ha, per molti semi, una riconosciuta influenza.

Le variazioni dell' umidità sono però quelle che hanno il maggior valore nel preparare le condizioni che favoriscono, o meno, la germinazione dei semi delle piante infeste. Ciò apparve nettamente in una serie di ricerche di cui già mi occupai col dott. T. V. Zapparoli in una prima Nota (1) e delle quali pubblicheremo prossimamente un particolareggiato rapporto. Come cifre medie per sementi dell'annata possono valere le seguenti:

(1) Malpighia, 1912.

	In sei mesi germinarono:	
	In sabbia costantemente umida	In sabbia alternativamente umida e secca
Avena fatua L., semi grossi	35 %	75 %
Avena fatua L., semi piccoli	15 »	60 »
Vicia segetalis Thuill.	25 »	28 »
Vicia hirta Balb.	32 »	33 »
Lathyrus Aphaca L.	18 »	22 »
Rapistrum rugosum (L.) All.	2 »	15 »
Myagrum perfoliatum L.	—	10 »
Rumex crispus L.	1 »	45 »
Capsella Bursa-pastoris Moench . . .	3 »	65 »
Papaver Rhoeas L.	2 »	50 »
Eruca sativa Lamk.	10 »	25 »
Sinapis arvensis L.	5 »	30 »
Sorghum halepense Pers.	?	3 »
Cuscuta epithymum L.	10 »	12 »
Salvia pratensis L.	2 »	30 »

Mentre i semi delle leguminose infeste, in genere, non mostrano di trarre profitto da una variazione di umidità [1] ed altre sementi rimangono indifferenti, altri semi invece, quali l'*Avena fatua*, la *Capsella bursa pastoris*, il *Rumex crispus*, la *Salvia pratensis*, ecc., trovano, in un'alternanza di umidità e siccità, un forte stimolo a germinare.

Ne consegue come sia fallace di giudicare del comportamento di un seme nel suo *habitat* naturale dal modo col quale il seme stesso reagisce in germinatoio.

*
* *

Il comportamento dei semi delle piante infeste nello strato più superficiale del suolo. — Ai molti dati da me già pubblicati dal 1903 in poi, credo opportuno di aggiungere i seguenti, che si riferiscono a una serie di prove iniziate nell'estate 1910. Nel luglio-agosto di quell'anno, a norma della loro naturale maturanza sulle piante, ponevo 1000 semi di ciascuna delle specie più infeste della Vallata Padana in altrettante parcelline, con esperienza in doppio e a parcelle alterne, ricoprendo poi le sementi stesse con un paio di centimetri di terra. I semi di detto gruppo furono lasciati alla

[1] Le nostre osservazioni ci hanno portato *costantemente* alla medesima conclusione, mentre risultanze diverse avrebbe avuto, ad es., il Gola (memorie citate). Potemmo inoltre notare che quanto più un seme di leguminosa infesta è maturo, tanto più esso rimane indifferente alle variazioni di umidità.

mercè delle condizioni naturali, mentre un gruppo di parcelle simili fu sottoposto a periodici innaffiamenti.

Non molto diversamente si comportarono, in processo di tempo, i semi dei due aggruppamenti, *lo che conferma come anche in annate a pioggie frequenti estive le sementi non nascano molto di più di quello che accada in annate asciutte.* Per brevità riporto le sole cifre risguardanti il gruppo delle parcelline lasciate sotto la influenza delle condizioni naturali:

	In pieno campo per mille successivamente germinarono:								
	Avena fatua (semi grossi)	*Avena fatua* (semi piccoli)	*Vicia hirta*	*Vicia segetalis*	*Lathyrus Aphaca*	*Rapistrum rugosum*	*Myagrum perfoliatum*	*Galium Aparine*	*Sorghum halepense*
Nell'anno 1910:									
durante agosto	—	—	—	57	—	—	—	—	—
» settembre	22	—	192	208	24	1	—	—	—
» ottobre	60	22	86	49	14	2	—	—	—
» novembre	196 (1)	6	168	171	32	5	6	—	—
» dicembre	2	—	26	17	6	—	—	—	—
Nell'anno 1911:									
durante marzo	4	4	10	4	6	12	20	10	—
» aprile	6	10	44	41	16	198 (5)	234 (6)	34	—
» giugno	—	—	30	42	2	—	—	—	58
» settembre	—	—	—	—	—	—	—	—	37
» ottobre	188 (2)	20	88	50	92	—	—	—	—
Nell'anno 1912:									
durante gennaio	44	16	120	52	282 (4)	—	—	—	—
» febbraio	—	—	—	—	—	—	—	—	—
» maggio	18	8	10	5	—	—	—	—	29
» giugno	—	7	13	8	—	—	—	—	—
» luglio	15	12	16	21	41	—	—	—	—
» settembre	—	9	54	45	—	163	126	42	—
» ottobre	4	332 (3)	10	3	20	—	—	—	—
Germinati in 27 mesi	557	446	867	733	531	381	386	86	124

(1) Nati quasi tutti assieme (piantine estirpate: 157 il 2 novembre, e 42 il 15 novembre); quindi quasi un anno di sosta.
(2) Quasi insieme: 188 piantine estirpate il 15 ottobre.
(3) Piantine 151 estirpate il 13 aprile, e 47 il 30 aprile.
(4) Spuntate quasi tutte assieme ed estirpate il 13 aprile.
(5) Estirpate il 7 gennaio, dopo essere spuntate contemporaneamente.
(6) Tutte assieme il 3 ottobre!

Si tratta dunque di un getto talora continuo, talora intermittente, talora debole, talora abbondantissimo, di piantine uscenti da sementi rimaste fino a un dato momento allo stato di quiescenza, pur nelle condizioni più favorevoli per germinare. Due anni dopo il collocamento dei semi nelle singole parcelline, facevo una fotografia delle piccole piante spuntate negli stessi giorni dal suolo; tre mesi dopo, infine le parcelle portanti semi piccoli di avena fatua si coprivano di numerosissime piantine, nate, quasi per tacito accordo, tutte assieme (oltre il 30 per cento) dopo ventisette mesi!

Il comportamento delle sementi di una medesima specie è però, come dissi già per incidenza, molto diverso da annata ad annata: ad esempio la stessa *Avena fatua* del 1910 si conservò, sia in profondo, sia in superficie, assai meglio di quella del 1911.

*
* *

I lavori profondi del suolo e la nascita dei semi delle piante infeste. — È generale il convincimento che i semi, cacciati in profondo dall' aratro, possano conservare la loro vitalità indefinitamente. Una serie di osservazioni, che ho in corso col dottor T. V. Zapparoli, mi permetterebbe di concludere che, *almeno nelle terre sottoposte a periodiche lavorazioni*, le sementi, anche alla profondità di 35-45 centimetri (profondità normale d'aratura per i lavori di rinnovo), troverebbero condizioni egualmente favorevoli per germinare come se fossero in superficie: che se gli stessi semi non germinano, ciò significa che, con ogni probabilità, non germinerebbero neppure se si trovassero nello strato più superficiale del suolo. Sarebbe inutile di aggiungere che nelle nostre indagini noi abbiamo fatto, come facciamo, astrazione da quei semi che vanno, per alluvioni o interrimenti artificiali, a trovarsi molto più in profondo, oppure ad essere serrati in qualche modo nelle zolle sepolte.

Aereazione, umidità e calore non mancano a 40-50 centimetri dal livello di un terreno *coltivabile*, nè ai coefficienti *luminosità*, *influenza dei geli* e *compressione dello strato soprastante* può attribuirsi, in linea generica, un grande e sostanziale valore. D'altra parte, se la profondità di 40-50 centimetri bastasse a mettere la semente in condizione di non poter germinare, non si potrebbe spie gare perchè nelle condizioni medesime non giungessero a conservarsi anche le sementi delle comuni piante coltivate; e se le sementi non potessero germinare soltanto perchè in profondo, la germinazione loro dovrebbe tosto aver luogo non appena esse fossero portate in superficie, mentre moltissimi semi, portati dagli strati più profondi a quelli superficiali, possono quivi conservarsi lungamente ancora ingerminabili, come è nettamente risultato anche dalle prolungate nostre osservazioni.

Conclusioni.

Risulta confermato:

a) che i lavori superficiali (compresi quelli che si compiono d'estate dopo il frumento) non hanno che un valore limitatissimo come mezzo di

lotta contro le cattive erbe che si propagano per seme: 1°) perchè moltissimi semi rimangono ingerminabili anche se in superficie ed anche se periodicamente sottoposti a pioggerelle che tengano il terreno costantemente o intermittentemente inumidito; 2°) perchè le sementi, che sono pronte a germinare, nascono egualmente bene anche se sospinte in profondo dall'aratro;

b) che i frequentissimi capovolgimenti dello strato coltivabile hanno, allo stesso modo e per le stesse ragioni, scarsa efficacia, lo che giustifica come pure nelle plaghe dove le lavorazioni del terreno costituiscono il caposaldo della moderna agricoltura, il problema della lotta contro le piante infeste che si propagano per seme, non abbia cessato di essere sempre eccezionalmente grave;

c) che la pratica d'impedire alle malerbe di maturare e far cadere a terra le loro sementi non deve andare già considerata come *uno dei molteplici mezzi* per infrenare la propagazione delle specie più infeste, ma bensì come *l'unico importante*, *sicuro*, *efficiente* e, senza dubbio, ancora *il più economico.*

E. M.

Pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei. Tomo I-XXIII
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti. Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XXI. (1892-1913). 1° Sem. Fasc. 2°.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XXI. (1892-1912). Fasc. 5°-6°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IX. Fasc. 7°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia è di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 19 gennaio 1913.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

ERRATA-CORRIGE

A pag. 15 riga 8 invece di u, v e w leggere V_1, V_2 e V_3.

(*) Questa Nota sarà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 2 febbraio 1913.* N. 3.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 2 febbraio 1913.

Volume XXII.° — Fascicolo 3°

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

I. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a)* Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b)* Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c)* Con un ringraziamento all'autore. - *d)* Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 2 febbraio 1913.

P. Blaserna Presidente

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota XXIV del Socio G. Ciamician e di P. Silber.

Autossidazioni III.

La presente Nota può essere considerata come continuazione della ventunesima (1), perchè anche in questa trattiamo delle autossidazioni di idrocarburi aromatici.

Dopo la nostra ultima comunicazione su questo argomento, sono comparsi interessanti lavori di H. Suida (2) sopra l'influenza della luce sull'autossidazione dell'aldeide tereftalica ed anche di alcuni omologhi del benzolo. Le sue osservazioni completano in parte le nostre, in quanto che egli con brevi esposizioni cercò di seguire quantitativamente l'andamento del fenomeno. Le nostre esperienze sono dirette invece a stabilire la natura dei prodotti finali dell'autossidazione, e però noi non abbiamo potuto osservare se non raramente la reazione dei perossidi.

Il *benzolo*, come venne già notato da H. Suida, non si autossida alla luce (3). Le nostre esperienze confermano completamente tale contegno;

(1) Vedi questi Rendiconti, vol. XX, 2° sem., pag. 673 (1911).
(2) Monatshefte für Chemie, vol. 33, pagg. 1173 e 1255 (1912).
(3) loc. cit., pag. 1277.

esponendo 5 gr. di benzolo con 100 di acqua in matracci capaci di 3 litri d'ossigeno (in tutto 15 gr.), dal 26 febbraio al 26 ottobre, non si notò nessun mutamento. Il liquido rimase neutro, e non si potè riconoscere la presenza di fenolo.

Etilbenzolo. — In 4 matracci di 2 $^1/_2$ litri pieni d'ossigeno, vennero esposti al sole, dal 24 febbr. al 28 nov., in ciascuno 5 gr. di etilbenzolo e 100 gr. d'acqua. Alla fine dell'esposizione il liquido apparisce colorato in giallo-bruno, e, aprendo i matracci, si nota forte aspirazione. Il prodotto ha marcato l'odore dell'*acetofenone* e reazione acida; venne però neutralizzato con una soluzione normale di carbonato sodico, ed indi agitato con etere.

La soluzione eterea, liberata del solvente e distillata, dette da principio l'etilbenzolo inalterato e poi l'acetofenone; da 15 gr. di etilbenzolo esposto, 6,5 gr. La parte principale di questo prodotto distillò a 202-203°, che è il punto d'ebollizione dell'acetofenone. Per accertarne con maggior sicurezza l'identità, abbiamo preparato il *semicarbazone*, che cristallizza dall'alcool metilico in grossi prismi, dal punto di fusione 200-201°. Esso contiene una molecola di alcool metilico, che perde stando nel vuoto sull'acido solforico. Klages [1], che dà per il detto composto il punto di fusione 201°, non ha notato che esso può cristallizzare con una molecola d'alcool metilico.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_9H_{11}ON_3 + CH_3OH$
CH_3OH	15,77	15,31
		Calcolato per $C_9H_{11}ON_3$
N	23,93	23,77

Dalla soluzione alcalina si ebbero, assieme ad acido formico ed altri acidi grassi inferiori, solamente piccole quantità di un prodotto cristallino fondente a 121°, che venne riconosciuto per *acido benzoico.*

Mesitilene. — Vennero esposti, in tutto, 40 gr. di mesitilene in 5 matracci pieni d'ossigeno, della capacità di 5 litri, in presenza di 500 gr. di acqua, dal 26 febbraio al 26 settembre. Aprendo i matracci, si notò forte aspirazione; il liquido aveva una marcata reazione acida. Venne neutralizzato con carbonato sodico, ed agitato ripetutamente con etere. La parte eterea, liberata del solvente, saggiata col reattivo di Angeli, non dette che piccolissime quantità di un prodotto, che dimostra la presenza di composti aldeidici. Distillata, passò quasi interamente fra 163° e 165°, e però era formata prevalentemente dal mesitilene, rimasto inalterato, che bolle a 163°. Non si ebbe se non un piccolo residuo resinoso.

La parte acquosa venne acidificata con acido solforico ed estratta a sua volta con etere. Il residuo sciropposo così ottenuto, odorante d'acido formico,

[1] Berichte, vol. 37, pag. 2306.

dopo poco si solidificò: pesava 22,7 gr., dai 40 gr. di mesitilene impiegato. Questo prodotto, distillato con vapore acqueo soprariscaldato, passa in gran parte in forma cristallina: se ne raccolsero parecchie successive frazioni, ma tutte si dimostrarono identiche. Cristallizzato dall'alcool, si ebbe così l'*acido mesitilenico* $C_6H_3.(CH_3)_2.COOH$, dal punto di fusione 170°. Gli autori dànno il punto di fusione 166° (1).

Analisi:

Trovato		Calcolato per $C_9H_{10}O_2$	
C 71,86	H 6,48	C 72,00	H 6,66

Il liquido, che restò indietro dopo la distillazione con vapore acqueo dell'acido mesitilenico, liberato da un po' di resina e concentrato, dette una assai piccola quantità di un prodotto, che, riscaldato verso i 300°, sublima senza fondere: si tratta evidentemente di un acido policarbossilico, che non abbiamo potuto identificare.

Pseudocumolo. — Di questo isomero del mesitilene vennero esposti, in 5 matracci contenenti ciascuno 5 litri d'ossigeno, in tutto 44 gr. con 500 di acqua, dal 27 febbraio all'8 ottobre. L'aspetto del prodotto era lattiginoso, con un deposito di un olio rossastro, commisto ad una massa cristallina. Aprendo i matracci, si notò anche qui una forte aspirazione.

L'esame di questo prodotto venne fatto in modo analogo al precedente. Anche qui la parte solubile nell'etere era formata precipuamente dall'idrocarburo rimasto inalterato, e non conteneva che tracce di sostanze di natura aldeidica.

La parte acida, che aveva l'odore dell'acido formico, costituiva una massa brunastra, solida e cristallina: se ne ebbero 21,8 gr., dai 44 gr. di pseudocumolo adoperato. Per la separazione delle sostanze in essa presenti, venne distillata frazionatamente con vapore acqueo soprariscaldato; le singole porzioni furono poi fatte cristallizzare ripetutamente dall'etere petrolico. Si potè in questo modo separare una sostanza meno solubile, corrispondente a quella raccolta nelle ultime porzioni della distillazione col vapore acqueo, che fondeva a 163°, ed una più solubile, dal punto di fusione 124-125°. Si tratta di due acidi monocarbossilici isomeri, provenienti per ossidazione dal pseudocumolo.

Il primo si dimostrò identico all'*acido paraxililico*, cioè *1, 2-dimetil-4-benzoico*, di cui gli autori dànno il punto di fusione 163° (2).

Analisi:

Trovato		Calcolato per $C_9H_{10}O_2$	
C 72,33	H 6,81	C 72,00	H 6,66

(1) Vedi Beilstein, vol. II, pag. 1378.

(2) Beilstein, vol. II, pagg. 1375 e 1376.

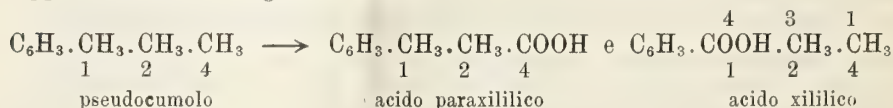
Il secondo, che si ebbe puro dopo parecchie cristallizzazioni dall'etere petrolico, in aghi lunghi raggruppati, fonde a 124-125° ed è identico all'*acido xililico*, cioè *1, 3-dimetil-4-benzoico*, di cui gli autori dànno il punto di fusione a 126°.

Analisi:

Trovato		Calcolato per $C_9H_{10}O_2$	
C 71,93	H 6,81	C 72,00	H 6,66

Sono questi i due acidi xililici che Fittig e Laubinger ottennero per ossidazione dal pseudocumolo con acido nitrico diluito. Noi non possiamo affermare se fra i prodotti dell'autossidazione alla luce sia stato presente anche l'acido isoxililico, 1, 4-dimetil-2-benzoico, il terzo degli acidi corrispondenti al pseudocumolo (1, 2, 4-trimetilbenzolo), che fonde a 132°.

Le relazioni fra questo idrocarburo ed i due acidi ora menzionati sono rappresentate dalle seguenti formole:

$$\underset{\text{pseudocumolo}}{C_6H_3.\underset{1}{CH_3}.\underset{2}{CH_3}.\underset{4}{CH_3}} \longrightarrow \underset{\text{acido paraxililico}}{C_6H_3.\underset{1}{CH_3}.\underset{2}{CH_3}.\underset{4}{COOH}} \text{ e } \underset{\text{acido xililico}}{C_6H_3.\underset{1}{\overset{4}{COOH}}.\underset{2}{\overset{3}{CH_3}}.\underset{4}{\overset{1}{CH_3}}}$$

Anche questa volta il liquido che restò indietro nella distillazione con vapore acqueo degli acidi volatili, non conteneva che piccolissime quantità di sostanze cristalline. Liberato per filtrazione da un poco di resina, dette per concentrazione un piccolo residuo cristallino, che, col riscaldamento, sublimava senza fondere.

Indene. — Vennero esposti 10 gr. di indene in due bottiglie contenenti ciascuna 5 litri d'ossigeno, 5 gr. di indene e 100 di acqua, dal 28 febbraio al 3 novembre. Durante l'insolazione le pareti delle bottiglie si ricoprono di uno strato formato da una sostanza resinosa giallo-rossastra, che però a poco a poco si distacca spontaneamente. Aprendo le medesime, si notò anche qui forte aspirazione. Il liquido, colorato in giallo, aveva marcata reazione acida, e con l'amido e joduro potassico, dopo qualche tempo, dava una colorazione azzurra intensa.

Il contenuto delle due bottiglie venne anzitutto neutralizzato esattamente con carbonato sodico, e filtrato per separare la materia resinosa suaccennata, che costituisce la maggiore parte del prodotto dell'insolazione. L'indene era stato quasi completamente trasformato, in modo che se ne avvertiva appena l'odore caratteristico. La resina fu trattata da prima coll'etere in un apparecchio ad estrazione: la parte che resta indietro, ha un aspetto catramoso e non venne ulteriormente esaminata; dalla soluzione eterea si ebbe invece un residuo bruno, amorfo, trasparente. Quest'ultimo cede all'acqua bollente piccole quantità di una sostanza estraibile dall'etere, la quale, convenientemente purificata, fonde a 72°, e di cui diremo più avanti;

liberata da questa, si tentò di purificare la resina per successive precipitazioni, prima dalla sua soluzione acetica con acqua, e poi dalla sua soluzione benzolica con etere petrolico. Il prodotto così ottenuto, è una polvere amorfa, gialliccia, che fonde intorno ai 123°. Essa contiene ossigeno.

Analisi:

C 81,55 H 5,66 O 12,79

Noi non l'abbiamo ulteriormente studiata.

Il liquido acquoso, da cui venne separata la resina, cede anch'esso all'etere piccole quantità di quella sostanza ora accennata, che si ebbe dalla resina per ebollizione con acqua. Da prima sciropposa, si solidificò nel vuoto. Purificata dall'etere petrolico, si presentò in squamette senza colore, che fondevano a 72°. La sua quantità era peraltro troppo esigua per poterne accertare la composizione.

La parte acida del prodotto, ottenuta per estrazione con etere dalla soluzione acquosa sopramenzionata dopo averla trattata con acido solforico, è colorata in bruno, ha odore d'acido formico ed a poco a poco cristallizza. Purificata dall'acqua, con aggiunta di nero animale, dette da prima un acido meno solubile, in forma di tavolette striate, dal punto di fusione 195°. Esso è l'*acido ftalico*.

Analisi:

Trovato		Calcolato per $C_8H_6O_4$	
C 57,75	H 3,80	C 57,83	H 3,61

Dalle acque madri si ebbe un composto di altro aspetto, che fondeva a 174° e che probabilmente conteneva l'acido omoftalico; noi peraltro non potemmo ottenere, all'analisi, numeri soddisfacenti.

L'indene, alla luce, in presenza di ossigeno, si resinifica; soltanto una piccola parte viene ossidata prevalentemente ad acido ftalico.

Naftalina. — Sebbene questo idrocarburo non resista al permanganato potassico, esso non è autossidabile alla luce.

Noi abbiamo esposto in 4 bottiglie da 5 litri piene di ossigeno, complessivamente 40 gr. di naftalina con 400 di acqua, dal 16 febbraio al 1° novembre.

La naftalina sublima sulle pareti delle bottiglie; il liquido, al fondo di esse, acquista un colore bruno. Aprendo i recipienti, non si nota che un lieve assorbimento. Il liquido è appena acido.

Tetraidronaftalina. — E. Bamberger [1] descrive la tetraidronaftalina ottenuta per riduzione con alcool amilico e sodio, come un liquido che si ossida assai facilmente all'aria. Le nostre osservazioni confermano questo

[1] Berichte, vol. 23, pag. 1561 (1890).

contegno, che è assai notevole. Noi abbiamo esposto alla luce complessivamente 25 gr. di tetraidronaftalina con 500 d'acqua in 5 matracci contenenti ciascuno 2 $^1/_2$ litri d'ossigeno. Il prodotto è in gran parte resinificato e fortemente colorato in bruno. L'ossigeno era stato assorbito completamente. Il liquido ha reazione acida.

L'intero prodotto venne neutralizzato con carbonato sodico, e distillato in corrente di vapore per eliminare l'idrocarburo rimasto inalterato. Questo distillò a 205-206°; solo una piccola porzione, che non venne ulteriormente esaminata, passò a 212-330°. Essa non dava peraltro la reazione delle aldeidi di Angeli.

Il residuo filtrato della resina, non fornì che piccole quantità di *acido ftalico*, dal punto di fusione 196°. Venne analizzato il sale argentico.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_8H_4O_4Ag_2$
Ag	56,82	56,83

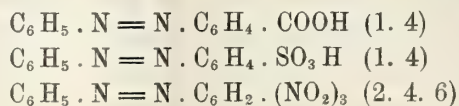
In fine vogliamo notare che dalle nostre esperienze preliminari risulta, come era da aspettarsi, che gli idrocarburi parafinici non sono autossidabili alla luce. Delle olefine non abbiamo esaminato che il trimetiletilene, ma su queste ricerche ci riserbiamo di fare più tardi una ulteriore comunicazione.

Per ultimo esprimiamo i nostri ringraziamenti al dott. Battista Bernardis, che ci ha efficacemente coadiuvato in questi studî.

Chimica. — *Nuovi derivati dell'azossibenzolo*. Nota del Socio A. Angeli e di Bruno Valori.

Le ricerche che formano oggetto della presente Nota, sono una continuazione di quelle che, in precedenza, abbiamo pubblicate sopra il medesimo argomento; i metodi seguìti sono anche gli stessi, e quindi per ora ci limiteremo ad esporre la parte sperimentale, riservandoci di comunicare fra breve le considerazioni teoretiche che servono a coordinare i numerosi fatti finora raccolti.

Allo scopo di studiare l'influenza che esercitano la natura e la posizione dei radicali sostituenti, abbiamo sottoposto all'ossidazione con acqua ossigenata i seguenti azocomposti:

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . COOH \quad (1.\ 4)$$
$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . SO_3H \quad (1.\ 4)$$
$$C_6H_5 . N = N . C_6H_2 . (NO_2)_3 \quad (2.\ 4.\ 6)$$

A) Derivati degli acidi p-azossibenzolcarbonici.

Preparazione dell'acido p-azobenzolcarbonico

$$C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . COOH .$$

Quest'acido venne preparato molti anni addietro da Mentha e Heumann [1], da Jacobson e Lischke [2], e da Freundler e Laborderie [3]; ma esaminando i lavori originali di questi autori, subito comprendemmo che i metodi da loro seguìti sono molto laboriosi, conducono a scarsi rendimenti, e che, perciò, poco si prestavano al caso nostro.

Per queste ragioni preferimmo l'altra sintesi di indole generale, azione del nitroso composto sull'amminoderivato, che anche in questo caso ci permise di ottenere il nuovo acido con tutta facilità e buon rendimento.

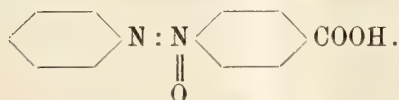
A gr. 20 di acido p-amminobenzoico, addizionati con acido acetico glaciale, si aggiungono gr. 16 di nitrosobenzolo. Di quando in quando si agita; e dal liquido, che si colora sempre più in bruno, si separa il derivato, che viene lavato più volte con acqua e poi, in presenza di un po' di nero animale, sciolto a caldo in alcool. Da questo solvente cristallizza per raffreddamento il composto, che si presenta sotto forma di squamette rosse, con riflessi dorati, e che fonde a 241°. I precedenti autori dicono che fonde a 238°. La sostanza viene seccata in stufa a 100°, per un quarto d'ora.

Gr. 0,1899 del prodotto dettero, a 11° e 760^{mm}, cc. 19.9 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{10}O_2N_2$
N	12.60	12.39

Acido β-azossibenzolcarbonico

$$C_6H_5 - N : N(=O) - C_6H_4 - COOH .$$

Una soluzione acetica di acido p-azobenzolcarbonico, addizionata con acqua ossigenata (peridrol Merck), viene tenuta su bagnomaria per circa sette ore. Il colore rosso del liquido passa lentamente al giallo chiaro e, per raffreddamento, si separa il composto che cristallizza da alcool in aghi gialli, che si riuniscono a feltro e che fondono a 241° in un liquido rosso chiaro.

(1) Ber. Berichte, *19*, 3023.
(2) Liebig's Annalen, *303*, 385.
(3) Comptes Rendus, *135*, 1117.

Gr. 0,1974 di sostanza dettero, a 12° e 765^{mm}, cc. 19.2 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{10}O_3N_2$
N	11.73	11.57

Etere etilico dell'acido β-azossibenzolcarbonico.

Gr. 1 dell'acido precedente si fan bollire con 10 gr. di alcool assoluto ed 1 gr. di acido solforico concentrato. Dopo tre ore si versa in acqua, ed il derivato che si separa, si purifica cristallizzandolo più volte da ligroina. Fiocchetti cristallini giallo-chiari, che fondono a 68°.

Gr. 0,2028 del prodotto dettero, a 13°,2 e 760^{mm}, cc. 18 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{14}O_3N_2$
N	10.59	10.37

Riduzione dell'acido β-azossibenzolcarbonico ad azoacido.

La sostanza, ridotta con zinco in soluzione acetica ed ossidata quindi con acido cromico, passa in un composto di aspetto del tutto identico all'acido p-azobenzolcarbonico e che fonde, come esso, a 241°. L'egual punto di fusione della mescolanza dei due composti mostra l'identità dei prodotti. La trasformazione si può altresì effettuare con amalgama di alluminio, come verrà detto più sotto, a proposito dell'α. acido isomero.

Acido p. bromo-β-azossibenzolcarbonico e suo etere etilico.

Sopra gr. 0,5 di acido β-azossibenzolcarbonico venne versato bromo in eccesso, in presenza di piccola quantità di limatura di ferro. Dopo alcuni minuti si elimina l'eccesso di bromo con una soluzione di acido solforoso: e il derivato, lavato più volte con acqua, si purificò bollendolo in alcool, ove è pochissimo solubile, in presenza di poco nero animale. Il composto si presenta come polvere cristallina di color bianco giallognolo, che fonde a 280°.

Gr. 0,0830 di sostanza dettero, a 11°.5 e 759^{mm}, cc. 6.4 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_9BrO_3N_2$
N	9.24	8.72

Un grammo di questo bromoderivato fu riscaldato a bagnomaria per circa sette ore con 10 cc. di alcool assoluto ed 1 gr. di acido solforico concen-

trato. Il derivato fu purificato da ligroina: cristallini arancio-chiari, che fondono a 114°.

Gr. 0,1873 di sostanza dettero, a 13° e 762^{mm}, cc. 13.2 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{13}O_3N_2Br$
N	8.43	8.02

Acido p-nitro-β-azossibenzolcarbonico.

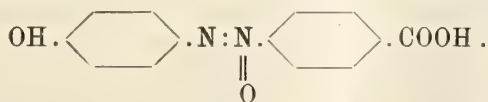
Per trattamento dell'acido β-azossibenzolcarbonico con acido nitrico (d = 1.45 oppure 1.48) il prodotto viene nitrato; ma, come resulta da numerose analisi eseguite, la trasformazione è avvenuta solo parzialmente, e ciò è dovuto alla piccola solubilità della sostanza in acido nitrico. Allo scopo di ottenere un prodotto unico, l'acido β venne sciolto a caldo in acido acetico glaciale, ed alla soluzione ottenuta si aggiunse un eccesso di acido nitrico (d = 1.48). Riscaldando lievemente alla lampada, il liquido si colora fortemente in rosso e si sviluppano abbondanti vapori di ipoazotite. Per raffreddamento, si separano cristallini che vennero raccolti su filtro di carta pergamenata e quindi lavati con acido acetico, poi con acqua e finalmente con alcool. Si ottiene una polvere cristallina giallognola che, per l'analisi, venne asciugata a 100°. Fonde verso 260°, con sviluppo gassoso.

Gr. 0,1518 di sostanza dettero, a 13° e 765^{mm}, cc. 18.3 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_9O_5N_3$
N	14.48	14.63

Trasposizione di Wallach [1]. *Acido p. p. ossiazobenzolcarbonico*:

$$OH.C_6H_4.N{:}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_4.COOH.$$

Gr. 3,2 di acido β. azossibenzolcarbonico si tengono a bagnomaria per un'ora con 20 cc. di acido solforico concentrato. Il liquido, dapprima giallo-chiaro, diventa rosso bruno; versato in acqua, si separa il composto, che venne cristallizzato più volte da alcool: esso si presenta sotto forma di cristallini rossastri, che fondono, decomponendosi vivacemente, a 266°.

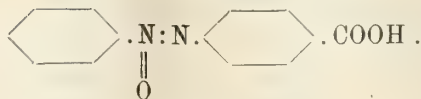
Gr. 0,1829 di sostanza dettero, a 11° e 768^{mm}, cc. 16.9 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{10}O_3N_2$
N	11.23	11.57

(1) Wallach e Belli, Ber. Berichte, *13*, 525.

Acido α-azossibenzolcarbonico

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} : N . C_6H_4 . COOH .$$

Nell'ossidazione, con acqua ossigenata, di acido p-azobenzolcarbonico, in soluzione acetica, si forma, accanto all'acido β-azossibenzolcarbonico che abbiamo già considerato, anche l'acido α-azossibenzolcarbonico. Mentre l'acido β si separa per raffreddamento della soluzione acetica, l'acido α, essendo molto più solubile, rimane ivi disciolto. Lo si recupera facilmente, aggiungendo acqua all'acido acetico, dal quale si è precedentemente separato l'acido β. Il derivato si purifica da alcool, ove è più solubile del suo isomero, e si presenta sotto forma di scagliette bianco-giallognole, meno colorate degli aghetti dell'acido β e che fondono a 231° in un liquido rosso-bruno.

A tale prodotto si perviene anche per azione dell'acido cromico sull'acido β. Ad una soluzione di 3 gr. di acido β-azossibenzolcarbonico in acido acetico glaciale, si aggiungono gr. 10 di acido cromico, a poco per volta, nello spazio di un quarto d'ora, durante il quale si nota uno sviluppo gassoso. Si getta allora in acqua il liquido diventato verde, si raccoglie il precipitato su filtro, si lava con acqua e si asciuga. Cristallizzano da alcool le solite scagliette giallo-chiare, che fondono a 231°.

Gr. 0,1225 di sostanza dettero, a 11° e 760^{mm}, cc. 12 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{10}O_3N_2$
N	11.77	11.57

Etere etilico dell'acido α-azossibenzolcarbonico.

L'acido α venne eterificato bollendone 1 gr. per tre ore, a ricadere, con 1 gr. di acido solforico e 10 cc. di alcool assoluto. Il derivato, purificato cristallizzandolo più volte da ligroina, fonde a 77°.5.

Gr. 0,2057 di sostanza dettero, a 14°.5 e 757^{mm}, cc. 18.5 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{14}O_3N_2$
N	10.64	10.37

L'acido α. azossibenzolcarbonico, a differenza dell'isomero β-acido, è indifferente all'azione del bromo. Sciolto infatti in questo reattivo, e successivamente eliminato il bromo con acido solforoso, e purificato nel solito modo, il prodotto ottenuto venne eterificato con alcool in presenza di acido solforico

concentrato. Si ottenne l'etere etilico identico a quello prima descritto, e che corrisponde all'acido di partenza inalterato.

Gr. 0,0991 di sostanza dettero, a 13°.5 e 753^{mm}, cc. 9 di N.

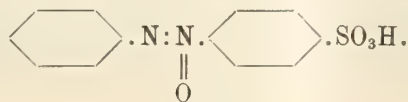
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{14}O_3N_2$
N	10.72	10.37

Riduzione dell'acido α-azossibenzolcarbonico
ad acido azobenzolcarbonico.

Lo stesso etere etilico dell'acido α, azossìbenzolcarbonico che abbiamo descritto adesso, per aggiunta di potassa alcoolica rimane immediatamente saponificato. Diluendo con acqua, si ottiene un liquido limpido: ed acidificando con acido solforico diluito, si riottenne l'acido α, che fonde a 231°. Quest'acido, sciolto in potassa diluita, venne agitato con amalgama di alluminio in eccesso, per circa 20 minuti; e nel liquido giallo-chiaro, separato dall'amalgama per decantazione, si fece passare una corrente d'aria per circa due ore. Il liquido diventò aranciato carico. Acidificando con acido solforico diluito, precipitò l'acido colorato in rosso, che, cristallizzato da alcool, si presenta nelle solite lamine rosse che hanno lo stesso punto di fusione dell'acido azoparacarbonico di partenza.

B) L'ACIDO β-P-AZOSSIBENZOLSOLFONICO

$$\langle\quad\rangle .N:N. \langle\quad\rangle .SO_3H.$$
$$\overset{\|}{O}$$

Nella letteratura si trova già descritto, sotto il nome di acido p-azossibenzolsolfonico, un prodotto che venne preparato da Limpricht [1], ossidando con permanganato l'acido solfanilico. Prescindendo anche dal fatto, poco probabile, che in questo modo possa formarsi un tal composto, è inverosimile che la sostanza ottenuta da Limpricht possieda una tale struttura, giacchè essa viene descritta sotto forma di squamme colorate in rosso, mentre gli azossicomposti sono gialli o bianco-giallognoli. Le nostre esperienze ci hanno ben presto dimostrato che il vero acido azossibenzolsolfonico possiede caratteri del tutto diversi, e perciò il composto descritto da Limpricht sotto questo stesso nome, è da cancellarsi dai trattati.

L'acido p-azobenzolsolfonico

$$C_6H_5 . N:N . C_6H_4 . SO_3H$$

[1] Ber. Berichte. 18, pag. 1420.

venne preparato col metodo di Griess [1], per azione dell'acido solforico fumante sopra l'azobenzolo ordinario. Il derivato solfonico così ottenuto, sciolto in acido acetico glaciale ed addizionato con acqua ossigenata (peridrol Merck), venne riscaldato a bagnomaria. Il liquido si scolora in modo rapido, e dopo circa un'ora il liquido rosso è diventato giallo-paglierino. Allora si pone in capsula e si concentra a bagnomaria fino a che il liquido non accenni a colorarsi in giallo-bruno; a questo punto si pone la capsula in un essiccatore, sopra calce e cloruro di calcio, e si fa il vuoto. Il prodotto non tarda a rapprendersi in una massa solida cristallina, che, quando è ben secca, viene ricristallizzata da etere, adoperando una piccola quantità di nero animale.

Le porzioni che si separano per le prime sono costituite da aghi bianco-giallognoli, solubilissimi in acqua ed alcool, meno solubili in acido acetico ed etere acetico, quasi insolubili in benzolo e cloroformio.

Per riscaldamento, il derivato fonde in un liquido rosso-bruno, che poi si infiamma, lasciando un residuo molto voluminoso che abbrucia con estrema difficoltà. Per questa ragione si ottiene sempre un po' di azoto in meno. Il prodotto, che fonde a 144°, venne, per l'analisi, seccato a 100°.

Gr. 0,1732 di sostanza dettero, a 12° e 768^{mm}, cc. 13.9 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{10}N_2O_4S$
N	9.71	10.07

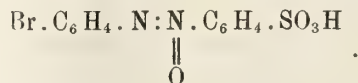
La soluzione acquosa dell'acido, previa aggiunta di una goccia di ammoniaca, per trattamento con nitrato di argento, dà un precipitato bianco che, ricristallizzato da acqua bollente, si separa in laminette splendenti che vennero seccate a 100°.

Gr. 0,3215 di sostanza dettero gr. 0,1190 di AgCl.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_2O_4SAg$
Ag	27.86	28.05

All'acido azossibenzolsolfonico così ottenuto, spetta senza dubbio la forma β; infatti, sciolto nel bromo, in presenza di limatura di ferro, e successivamente trattato con anidride solforosa, lavato con acqua e ricristallizzato da alcool, fornisce un prodotto poco solubile in questo solvente, che non fonde neppure riscaldato a 280°. Senza dubbio è l'acido p-bromo-β-azossibenzolsolfonico

$$Br.C_6H_4.N:\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_4.SO_3H\ .$$

[1] Liebig's Annalen, *154*, 208.

Gr. 0,1861 di sostanza dettero, a 7°.5 e 767^{mm}, cc. 12.5 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_9N_2O_4SBr$
N	8.25	7.84

Nell'etere dal quale venne separato l'acido β. azossibenzolsolfonico, è contenuto un altro acido più solubile e che fonde più basso, e che, molto probabilmente, è costituito dall'isomero α che ci riserbiamo di studiare in seguito.

Trasposizione di Wallach.

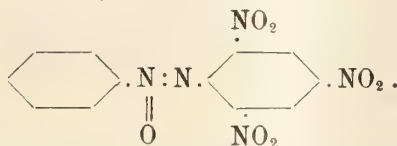
L'acido α. azossi-parabenzolsolfonico, riscaldato verso 100°, per una mezz'ora, con acido solforico concentrato, subisce la trasposizione di Wallach; versando il liquido in acqua fredda, si separa una polvere cristallina colorata in rosso cinabro, molto solubile in alcool, poco in acqua a freddo. Verso 200° incomincia ad annerire, ma non fonde.

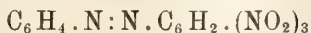
Gr. 0,1614 di sostanza dettero, a 8°.5 e 763^{mm}, cc. 13,1 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_{10}N_2O_4S$
N	9.91	10.07

C) L'α-TRINITRO (2. 4. 6) AZOSSIBENZOLO ASIMMETRICO

$$C_6H_5.N{:}N(=O).C_6H_2(NO_2)_3 \quad (2,4,6)$$

Questa sostanza venne preparata ossidando con acqua ossigenata, nel modo più volte descritto, il trinitroazobenzolo

$$C_6H_4.N:N.C_6H_2.(NO_2)_3$$

che per la prima volta fu ottenuto da Emilio Fischer [1] partendo da fenilidrazina e cloruro di picrile. Anche in questo caso l'ossidazione procede rapida; e dopo qualche ora, per raffreddamento della soluzione acetica, si separa il nuovo azossicomposto sotto forma di lunghi aghi colorati in giallo-chiaro.

Per l'analisi venne ricristallizzato dall'alcool. Fonde a 170°.

Gr. 0,1500 di sostanza dettero, a 10° e 760^{mm}, cc. 26.2 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_7N_5O_7$
N	21.07	21.02

Esso si scioglie inalterato nell'acido nitrico (d = 1.45), oppure nel bromo. Ciò conferma la struttura che già abbiamo assegnata. Nell'acido nitrico concentratissimo (d = 1.52), si discioglie con pari facilità: ma dopo dodici ore, aggiungendo acqua, si separa un altro prodotto che venne purificato da ben-

[1] Liebig's Annalen, *190*, 133.

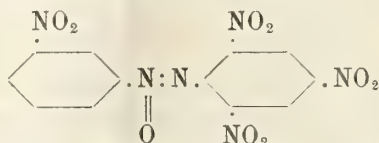
zolo bollente. È costituito da prismi giallognoli, splendenti, che fondono a 192°. È un tetranitroderivato.

Gr. 0,1498 di sostanza dettero, a 11° e 767^{mm}, cc. 27.7 di N.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_6N_6O_9$
N	22.43	22.22

Molto probabilmente, possiede la struttura:

$$\underset{\cdot}{\overset{NO_2}{}}\!\!\bigcirc\!\!-.N{:}N.-\!\!\underset{NO_2}{\overset{NO_2}{\bigcirc}}\!\!.NO_2 \qquad (N{:}N \text{ con } \overset{\|}{O})$$

che ci riserbiamo di confermare con le esperienze che abbiamo in corso.

Chimica fisica. — *Esposizione elementare della teoria delle soluzioni diluite e delle relative determinazioni di pesi molecolari in relazione al concetto del volume occupato dalla grammimolecola.* Nota del Socio R. Nasini.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *L'elio nei minerali di glucinio* (1). Nota del Corrispondente Arnaldo Piutti.

In un precedente lavoro, pubblicato nelle Memorie di questa Accademia (2), ho esposto i risultati ottenuti confrontando la radioattività, la densità ed il contenuto in elio di diecinove varietà di zirconi di provenienze diverse (3), riservandomi (4) di proseguire ed estendere tali determinazioni anche ad altri minerali.

Un gruppo di nove tormaline dell'Elba ed un altro di quattordici, appartenente ad altri luoghi, presentarono nelle indagini successive il fatto, non previsto, di contenere elio, pur non mostrando radioattività alcuna con un elettroscopio Wilson molto sensibile (5).

Anche un bellissimo berillo roseo, che in S. Pietro in Campo (Elba) accompagnava alcune delle indicate tormaline, mostrava uno spettro dell'elio più distinto che non in queste, pure essendo egualmente radioinattivo (6).

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-farmaceutico della R. Università di Napoli. Questa Nota venne annunciata nei Rendiconti, Cl. sc. fis. ecc., a pag. 750 del vol. XXI, 2° sem. 1912, col titolo: *Presenza dell'elio nei berilli.*

(2) Memorie R. Accademia Lincei, serie 5ª, vol. VIII, pag. 457.

(3) Ibid, pag. 486.

(4) Ibid, pag. 490.

(5) Ibid., pag. 494.

(6) gr. 0.400 di berillo dettero il seguente spettro dell'elio: 6678,1 d - 5876,03 !! - 5047,82 d - 5015,75 !! - 4922,08 dd - 4713,28 d - 4471,75 ! - 4388,11 d.

MINERALI DI GLUCINIO NON RADIOATTIVI

disposti in scala decrescente secondo il contenuto in Elio.

Num. d'ordine	MINERALE	LOCALITÀ	GIACIMENTO	DENSITÀ 15°/4°	LINEE DELLO SPETTRO DELL'ELIO OSSERVATE IN 1 GR. DI MINERALE										ANTICHITÀ relativa
					λ = 7065,64	6678,1	5876,03 D3	5047,82	5015,75	4922,08	4713,28	4471,75	4388,11	4143,91	
1	Berillo	Fahlun (Svezia)	Nei filoni granitici o pegmatitici dei gneiss accompagnato da ortite e gadolinite.	2.712	—	!	!!!	!	!!!	!	d	!	dd	—	0
2 a	Berillo	Orijärvi (Finlandia).	Nei filoni pegmatitici, nel granito, accompagnato da albite rossa.	2.725	—	!	!!!	d	!	—	!!	dd	ddd	—	0
2 b	»	Id.	Id. . . .	2.616	—	—	!	d	!	d	d	d	?	—	
3	B. acquamarina	Hiddenite Station. Alex. N.a Carolina.	Nel gneiss, ricco di feldispato, tormalina, ecc. . .	2.727	—	!	!!!	—	!	—	!	d	—	—	1
4	B. turchiniccio	Newlin, Chester presso Unionville Co. (Pensilvania).	Probabilmente nei graniti	2.718	—	dd	!!!	ddd	!	—	d	dd	—	—	0
5 a	B. ocraceo opaco alterato .	Wottava presso Ronsberg (Boemia)	In roccia pegmatitica con tormalina nera	2.638	—	!	!!!	—	!!!	d	!	d	—	—	0
5 b	Grosso crist., p. interna . .	Id. . . .	Id.	2.689	—	—	!	d	!	d	d	?	?	—	
5 c	» p. esterna . .	Id. . . .	Id.	2.698	—	—	d	?	d	d	d	?	?	—	
6	B. verde	Minas Novas (Brasile). . . .	In giacimenti secondari, insieme a diamante, ecc.?	2 870	—	dd	!!!	—	!	—	!	ddd	—	—	?
7 a	B. verdastro	Limoges, Haute Vienne (Francia)	Nelle pegmatiti	2.674	—	!	!!	!	!!	d	!	d	d	—	0
7 b	B. giallastro opaco. . . .	Id. . . .	Id.	2.679	—	!	!!	!	!!	d	!	—	—	—	
7 c	B. »	Id. . . .	Id.	2.679	—	—	!!	—	dd	—	d	—	—	—	
7 d	B. opaco verdiccio	Id., Pont de Barost, id. id.	Id.	2.675	—	—	!	—	d	—	ddd	—	—	—	
8	Berillo	Masullschlucht, Valle di Passeyr (Tirolo).	In blocco di scisto micaceo	2.697	—	ddd	!!	d	!!	!	!!	dd	d	—	1-2
9	Smeraldo	Muso, Santa Fè de Bogota (Columbia).	Nel calcare bituminoso e negli scisti argillosi del Neocomiano. Il calcare nella parte che contiene i berilli presenta segni evidenti di metamorfismo.	2.669	—	—	!!!	dd	d	—	!	ddd	—	—	11
10 a	B. grosso opaco	Temecula, Riverside Co. oriente di los Angelos (California).	—	2,694	—	—	!!	dd	!	—	!	dd	—	—	?
10 b	B. incolori trasparenti . .	Id. . . .	—	2.689	—	—	!	—	d	—	!	—	—	—	
11	B. acquamarina	Habachthal, Salzburg	Nello schisto micaceo in relazione con masse di gneiss	2.736	—	ddd	!	—	d	ddd	—	dd	—	—	1-2
12 a	B. verdastro opaco	Pisek (Boemia)	In filoni pegmatitici, nel granito tormalinifero . .	2.835	—	—	!!	—	d	dd	d	ddd	—	—	0
12 b	B. grosso x^{lo} giallastro alter.	Id.	Id. . . .	2.831	—	—	!!	—	!	—	d	dd	—	—	
12 c	B. verdognolo trasparente .	Id.	Id . . .	2.848	—	—	!	—	ddd	—	d	—	—	—	
13	Berillo	Rabenstein, p. Zwiesel (Baviera)	Nelle pegmatiti e quarziti con trifillina	2 685	—	—	!!	—	d	—	dd	—	—	—	0
14	B. nobile	Mursinka, p. Iekal (Urali) . .	Nel granito con topazio e tormalina	2.706	—	—	!!	—	d	—	!	—	—	—	)
15 a	Berillo	N. Hampshire. Acworth (S. U.) .	Nel granito.	2.720	—	—	!	—	d	—	!	—	—	—	0
15 b	B. p. interna	Id. . . .	Id.	2.7504	—	—	d	—	d	—	d	—	—	—	
15 c	B. p. esterna	Id. . . .	Id.	2.7491	—	—	d	—	ddd	—	d	—	—	—	
16	Crisoberillo	Takowaja (Urali)	Nel micascisto con berilli, fenacite, apatite, rutilo, fluorite, ecc.	3.687	—	—	!	—	d	—	!	—	—	—	1-2
17	Acquamarina	Minas Geraes (Brasile) . . .	Nei graniti e nelle sabbie derivanti dalla loro alterazione.	2 886	—	—	!	—	d	—	d	—	—	—	0
18	Crisoberillo	Id. . . .	Id. . . .	3.702	—	—	!	—	d	—	dd	—	—	—	0
19	Smeraldo verde trasparente .	Arendal (Norvegia)	Nel granito in relazione con minerale d'argento .	2.676	—	—	!	—	dd	—	d	—	—	—	0
20	B. nobile trasparente . . .	Borschtschovotschnoi (Transbaicalia).	Nelle roccie granitiche	2.671	—	—	!	—	dd	—	dd	—	—	—	0
21	Smeraldo verdastro. . . .	Takowaja (Urali)	Nel micascisto con berilli, fenacite, apatite, rutilo, fluorite, ecc.	2.701	—	—	!	—	dd	—	d	—	—	—	1-2
22	Crisoberillo	Marchendorf, Moravia	Nei gneiss, con berilli.	3.637	—	—	!	—	dd	—	d	—	—	—	1
23 a	B. rosa trasparente. . . .	Madagascar	Nelle pegmatiti che presentano molta analogia con le pegmatiti del granito elbano.	2.751	—	—	!	—	dd	—	d	—	—	—	0
23 b	B. rosa chiaro	Id.	Id. . . .	2.739	—	—	!	—	ddd	—	dd	—	—	—	
24	B. verdastro	Plum Tree, Nuova Carolina. .	In roccie pegmatitiche con tormalina, ecc. . . .	2.740	—	—	!	—	dd	—	ddd	—	—	—	0
25	B. acquamarina	Nertskinsk (Transbaicalia) . .	Nelle roccie granitiche	2.628	—	—	ddd	—	—	—	—	—	—	—	0
26	Fenacite	S. Miguel di Piracicaba (Minas Geraes, Brasile).	Nelle pegmatiti con tormalina, zircone, monazite, xenotimo, ecc.	3.041	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0

Mi sono perciò procurato, con molta pazienza (e talvolta approfittando della liberalità dei colleghi Lacroix, Strüver, Scacchi e Millosevich, che ringrazio), parecchi campioni di berilli, smeraldi, crisoberilli e fenaciti, provenienti dalle più svariate località; e, fra questi, circa una quarantina non presentavano alcun segno di radioattività all'elettroscopio Wilson, pur contenendo elio in diverse proporzioni.

In questa Nota ho l'onore di comunicare all'Accademia le ricerche che ho fatto sin quì, anche se, data la loro natura, sieno molto lontane dall'essere complete.

L'annuncio che minerali privi di radioattività contengano elio, venne dato per la prima volta dall'on. R. I. Strutt ([1]) per il caso del berillo di Acworth, New Hampshire. Però il campione esaminato dal chiaro fisico inglese era leggermente radioattivo, come io stesso ho potuto dimostrare nel campione che egli ebbe la cortesia di regalarmi ([2]). Solamente più tardi nel sopraindicato berillo roseo di S. Piero in Campo, rinvenni il primo esempio di un berillo radioinattivo contenente elio.

La ricerca di questo elemento nei minerali di glucinio venne eseguita spettroscopicamente con l'apparecchio altrove descritto ([3]) e sempre con un solo grammo di polvere grossolana, non potendo in qualche caso, per ragione di rarità o di prezzo, disporre di quantità maggiori, ed essendo necessario di impiegare sempre lo stesso peso per poter confrontare i risultati fra loro.

Naturalmente, in 1 gr. di sostanza, che talvolta conteneva solo traccie di elio, non era il caso di determinarlo in volume, però mi sono limitato ad eseguire accurate osservazioni comparative degli spettri di questo elemento, ottenuti sempre nelle stesse condizioni di riscaldamento del minerale nel tubo di quarzo e di pressione nell'apparecchio; per modo che, nei limiti degli apprezzamenti individuali, i dati raccolti si possono ritenere abbastanza sicuri ([4]).

Come criterio di purezza del campione, e per poterne dedurre eventualmente qualche considerazione, aggiunsi ad ogni minerale la sua densità, che venne determinata, con molta cura, dal dott. Quercigh, col metodo della boccetta, sopra frammenti della grandezza di un grano di miglio ed eliminando l'aria nel miglior modo possibile, mediante il calore ed il vuoto.

I dati ottenuti vennero riuniti nella tabella che segue ed i minerali furono in essa disposti secondo l'ordine decrescente del loro contenuto in elio.

([1]) *Le Radium*, V (1908), pag. 202.

([2]) Radioattività $= 0.19 \times 10^{-3}$, riferita ad egual peso di UO^2. Memorie R. Accademia Lincei, serie 5ª, vol. VIII, pag. 497.

([3]) Memorie R. Accademia Lincei, serie 5ª, vol. VIII, pag. 465; Rend. R. Accad. scienze fis. e mat. di Napoli (1909), pag. 203; Gazz. chim. ital., XLI, pag. 447.

([4]) Data la opportunità di dover determinare con maggiore esattezza l'elio contenuto, anche in quantità molto piccole, nei minerali, ho modificato il mio apparecchio in maniera da poterlo usare per questo scopo; ma di ciò darò in seguito comunicazioni precise.

Nell'ultima colonna della precedente tabella ho indicato in modo necessariamente empirico l'età relativa dei minerali esaminati, determinata con criterî geologici per quanto oggi è possibile, poichè è da tener presente che gli stessi geologi non sono molto d'accordo fra di loro sopra questo difficile argomento [1].

Ad ogni modo tale determinazione, allo stato presente della scienza, non può essere fatta che prendendo in considerazione l'età delle roccie che li includono; ma se questo accertamento è spesso attendibile, in molti altri casi si è costretti a riconoscere che il minerale in esame è più antico della roccia che lo avvolge o più recente di quella sulla quale è impiantato.

Ciò premesso, le roccie che contengono i minerali di glucinio nei campioni esaminati, disposte secondo la loro età a partire dalle più antiche, sono: 1°) i graniti e le pegmatiti; 2°) gli gneiss; 3°) i micascisti; 4°) i calcari bituminosi.

Nella tavola, l'antichità relativa di queste roccie è indicata con numeri crescenti a partire dallo zero, ammettendo che esso zero rappresenti [2] l'epoca di consolidazione della crosta terrestre, in cui si ebbero, come i più oggi ritengono, i graniti e le pegmatiti, vale a dire le formazioni più antiche.

Gli gneiss, che si possono considerare come la prima forma di sedimentazione chimica a spese dei graniti, vennero designati col n. 1; il n. 2 indica i micascisti od altri scisti cristallini; il n. 3 le prime sedimentazioni chimiche con l'intervento di forme organizzate, e così successivamente, dando un numero solamente ai grandi complessi di formazioni. Esprimendo poi mediante lo stesso numero anche l'età relativa dei minerali in esse contenuti, tenendo conto della loro disposizione nella tabella e confrontando fra loro l'intensità degli spettri ottenuti, indicata nel solito modo, si giunge ad alcune conclusioni che non mi sembrano prive d'interesse, anche se, in seguito, con maggior copia di dati e con altri raffronti, potranno essere alquanto modificate.

Conclusioni.

I. Fra età geologica e contenuto in elio dei minerali di glucinio esaminati non sembra che esista un rapporto di proporzionalità, poichè alcuni di essi, come per es. quello formato nei famosi filoni di S. Piero in Campo,

(1) Per l'assegnamento dell'età dei minerali esaminati, oltre ai dati forniti dalla letteratura, ho consultato fruttuosamente i chiarissimi colleghi: Strüver, Portis, De Stefani, Millosevich, Rosati, Grill, Galdieri, che qui tutti cordialmente ringrazio.

(2) È noto che Rosenbusch ed altri escludono che si conosca la prima crosta di consolidazione, ed anzi ritengono che gli gneiss sieno più antichi dei graniti, ma io mi riferisco alle opinioni generalmente accettate, senza entrare nel merito di una questione alla quale, per la natura de' miei studî, non posso portare alcun contributo personale.

prodotti di alterazione e secrezione posteriori al granito, qualunque sia la sua età, e specialmente quello di Muso (n. 9) che giace entro roccie del Newconiano, l'acquamarina di Habachthal (n. 11), il crisoberillo di Takowaja (n. 16) e lo smeraldo verdastro dello stesso luogo (n. 21), contenuti negli scisti micacei, i quali tutti sono verosimilmente di età più recente di quelli inclusi nei graniti e nelle pegmatiti, presentano una quantità di elio in molti casi superiore a quello che si osserva nelle specie più antiche.

II. Anche in campioni che provengono dallo stesso luogo, ma che si trovano nella stessa matrice e che si possono perciò ritenere poco diversi di età, il contenuto in elio varia notevolmente, come per es. in quelli di Wottava (n. 6), di Limoges (n. 7), di Temecula (n. 10), di Pisek (n. 12), di Acworth (n. 15). Anzi, a proposito di questi ultimi, che mostrano solo traccie di elio, è da notare che il campione di Strutt, appartenente allo stesso banco roccioso, ne conteneva invece moltissimo [1], come io stesso ho potuto verificare.

III. La quantità di elio rinchiusa nella parte interna dei grossi cristalli, è, nei casi esaminati (vedi nn. 5, 15), superiore a quello delle parti esterne.

La più semplice spiegazione di questo fatto è che l'elio sfugga più presto da esse che non dalle interne, meglio protette, poichè il caso di un cristallo che si conservi inalterato nel tempo e mantenga inclusi i gas, specialmente alla periferia, è un caso puramente ideale, che non si verifica normalmente, poichè gli agenti atmosferici e quelli tellurici producono senza dubbio effetti che non è sempre possibile valutare.

Ma si potrebbe anche pensare che nell'interno del cristallo, evidentemente più antico, l'elio si trovi in maggior quantità come la reliquia di elementi radioattivi scomparsi od anche come l'indice della lenta disgregazione di elementi che emanano raggi non avvertibili coi soliti metodi di indagine.

Ma lo studio di una questione di così alta importanza, che nel caso particolare non può essere scompagnata dall'esame delle inclusioni, e nella quale bisogna tener conto anche della possibilità di assorbimento dell'elio dell'atmosfera nel momento della formazione dei cristalli, richiede una minuta ed ulteriore trattazione.

IV. I berilli ($Be^3 Al^2 Si^6 O^{18}$) contengono in generale più elio dei crisoberilli ($Be Al^2 O^4$), ed il campione esaminato di fenacite ($Be^2 Si O^4$) non ne contiene affatto.

Questa osservazione, per ora unica, in un minerale del glucinio egualmente antico che i berilli contenuti nei graniti e nelle pegmatiti, escluderebbe senz'altro una qualunque derivazione dell'elio dal glucinio. E dove sembri

[1] Per 100 gr. He = 1.68 (R. I. Strutt, *Le Radium*, V, pag. 208).

meno probabile la produzione di esso da elementi radioattivi scomparsi, perchè bisognerebbe ammettere che il berillo fosse più antico di tutti i minerali che lo accompagnano nello stesso giacimento e che sono egualmente radioinattivi e ne sono sprovvisti, ed ove non si voglia ritenere che questo gas provenga, come testè ho accennato, da elementi comuni o da un elemento ignoto senza emissione di raggi o con raggi dotati di velocità inferiore alla critica, come genialmente suppose Rutherford, allora la possibilità di assorbimenti elettivi dell'elio dall'atmosfera, che le mie esperienze sul suo assorbimento nei sali e nei minerali [1] non rendono assolutamente improbabile, torna nuovamente ad affacciarsi e richiede perciò nuove prove sperimentali, alcune delle quali ho già incominciate.

V. Evidentemente in questi minerali del glucinio privi di radioattività non si può parlare di determinazioni dell'età geologica valendosi del rapporto $\frac{U}{He}$, essendo la radioattività eguale a zero [2].

Ho già intrapreso lo studio della distribuzione dell'elio nei minerali e nelle roccie che accompagnano i berilli in uno stesso giacimento, esaminando alcuni campioni provenienti dall'Elba, da South Royalston (Massachussetts), da Risör (Norvegia), da Habachthal (Salzburg), da Praegraten (Tirolo), da Itterby (Svezia), da Muso (Columbia); ma non pubblico ancora i risultati, volendo aggiungere quelli ottenuti con materiali appartenenti ad altre località scelte opportunamente.

Ringrazio la mia assistente dott. Giulia Wautrain-Cavagnari dell'aiuto che mi ha dato nelle ricerche spettroscopiche.

Storia dell'Accademia. — *Statistica ed elenco dei Soci stranieri della Reale Accademia dei Lincei dal 1873 al 1912 distinti per nazionalità.* Nota del Socio CARLO FERRARIS.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) Ved. Rend. R. Accad. scienze fisiche mat. di Napoli, serie 3ª, vol. XVI, pag. 250 (9 luglio 1910); Nature, 27 ottobre 1910.

(2) Nel lavoro qui sopra citato (pag. 224) ho già messo in dubbio la nota formula dell'on. R. I. Strutt per calcolare l'età dei minerali (Proceedings of the Roy. Soc., A [1910] LXXX, IV, 388); ed un anno più tardi, con copia di dati e raffronti, il prof. F. Zambonini mostrò che anche il rapporto (Pb/U) non si presta affatto alla determinazione dell'età geologica. [Atti della R. Accad. dei Lincei, XX, fasc. 3°, 2° sem. (6 agosto 1911)].

Matematica. — *Sull'integrazione della* Δ_4. Nota della dottoressa TERESA ASTUTI, presentata dal Corrisp. R. MARCOLONGO.

In un breve lavoro, inserito nel marzo 1906 nei Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, il prof. Orlando riduceva il difficile problema di integrazione della Δ_4 al problema più facile di integrazione della Δ_2 ed alle equazioni integrali del tipo di Fredholm. Quel metodo apparve criticabile, perchè l'equazione integrale conteneva sotto l'integrale un infinito di ordine troppo alto (¹).

Qui vogliamo far vedere come si possa, senza molta fatica, riparare al segnalato inconveniente.

Sia dunque S un campo a tre dimensioni; e in ogni punto del suo contorno σ sia nota la funzione u e la derivata normale $\frac{du}{dn}$; sia inoltre in tutto il campo verificata l'equazione $\Delta_4 u = 0$.

Poniamo, come nel citato lavoro,

$$V = \frac{1}{2}\left(r^2 G + \frac{1}{G}\right),$$

dove G è la prima funzione di Green, cioè quella funzione di Green che diventa $\frac{1}{r}$ al contorno.

Scriviamo anche qui la formola

$$8\pi u(xyz) = \int_\sigma \left[u \frac{d\Delta_2(r - V)}{dn} - \frac{du}{dn}\Delta_2(r - V)\right] d\sigma - \int_S u\, \Delta_4 V dS,$$

in base ai teoremi di Green.

Finchè restiamo in questa generalità, nessuno assicura che la formula non sia illusoria. Restringendoci invece ad un caso particolare, noi vogliamo imporre, in ogni punto di σ, le due condizioni

$$(1) \qquad u = 0, \qquad \frac{du}{dn} = \frac{dr}{dn} - \frac{d\boldsymbol{\Gamma}}{dn},$$

dove $\boldsymbol{\Gamma}$ denota una soluzione regolare della Δ_2, tale da diventare uguale ad r quando il punto variabile, in funzione del quale consideriamo u, si

(¹) Vedere E. E. Levi, *I problemi dei valori al contorno* ecc. Memorie dei XL, ser. 3ª, T. XVI (1909).

porta sul contorno σ. Osserviamo che nel citato lavoro del prof. Orlando non si tenta di venire a capo della questione di esistenza, ma si cerca soltanto di risolvere, in modo formalmente semplice, l'importante problema dell'effettiva integrazione della Δ_4.

Rimanendo in quell'ordine di concetti, noi possiamo ammettere che la funzione biarmonica u, soggetta alle condizioni (1), senz'altro esista.

Intanto scriviamo $\Delta_4 V = \frac{1}{2} \Delta_4 \frac{1}{G}$, perchè $r^2 G$ è una funzione biarmonica. Il Δ_4 della funzione $\frac{1}{G}$ è penoso a calcolarsi, ma a noi basta vedere che singolarità esso presenta quando i due punti ai quali la G si riferisce, vadano, sulla superficie, a coincidere.

Le funzioni G e $G \frac{1}{G} = 1$ dànno il Δ_2 nullo, dunque possiamo subito scrivere

$$G\Delta_2 \frac{1}{G} - \frac{1}{G_2}\left[\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)^2\right] = 0,$$

$$\Delta_2 \frac{1}{G} = \frac{1}{G_2}\left[\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial z}\right)^2\right].$$

Senza ulteriori calcoli, se ne ricava subito, in base al noto ordine delle derivate di r, che l'ordine del polo di $\Delta_4 \frac{1}{G}$ non può superare quello di $r^3 \frac{1}{r^2} \frac{1}{r^4} = \frac{1}{r^3}$.

L'espressione $u \Delta_4 V$, che per u generico rischierebbe di non essere integrabile, presenta dunque, dopo le nostre ipotesi, un polo d'ordine non superiore a quello di $\frac{1}{r^2}$, perchè u si annulla, al contorno, d'ordine non inferiore a quello di $\frac{1}{r}$, come risulta dalle (1), e dal teorema di Liapunoff, applicato a $\frac{d\Gamma}{dn}$.

E allora dal concetto fondamentale del metodo di Fredholm noi vediamo che, isolando in una casella opportunamente piccola il polo, si fa sul termine noto, e poi di conseguenza sulla funzione incognita, un errore arbitrariamente piccolo.

Il metodo di risoluzione resta dunque applicabile alla ricerca della cosiddetta *seconda funzione di Green*, $u + \Gamma$; che è poi la chiave del problema generale. Nel caso di due dimensioni, si procederà analogamente.

Meccanica. — *Moto lento di un fluido viscoso.* Nota del dottore LUIGI AMOROSO, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

La nostra Nota, *Integrazione delle equazioni del moto lento di un fluido viscoso* ([2]), contiene un errore ([1]). Esso consiste nell'avere omesso i secondi membri delle equazioni

$$\frac{\partial \Gamma_{11}}{\partial x}+\frac{\partial \Gamma_{12}}{\partial y}+\frac{\partial \Gamma_{13}}{\partial z}=\frac{1}{4\pi A}\frac{\partial}{\partial \xi}\int_S \frac{dx_1\, dy_1\, dz_1}{r_1}$$

ecc..... (in cui è $r_1=\sqrt{(x_1-\xi)^2+(y_1-\eta)^2+(z_1-\zeta)^2}$, A è il volume dello spazio S), equazioni che, sotto la forma qui scritta, debbono essere sostituite alle prime della (5).

Tale omissione si ripercuote in tutta la Nota, come pure nella successiva *Ancora dell'integrazione* ([3]) ecc.... Formalmente la correzione indicata porta a sostituire al nucleo $\frac{1}{r}$, $(r=\sqrt{(x-\xi)^2+(y-\eta)^2+(z-\zeta)^2})$, il nucleo

$$g(\xi\,.\,\eta\,,\zeta\,|\,x\,,y\,,z)=\frac{1}{r}-\frac{1}{A}\int_S \frac{dx_1\, dy_1\, dz_1}{r_1}\,.$$

Facciamo osservare che in questo modo il risultato principale (teorema di esistenza) non resta infirmato: solo le condizioni (2) vengono ridotte in quantochè l'ultima di esse $\left(\text{posto ivi } g \text{ al posto di } \frac{1}{r}\right)$ si riduce ad una identità.

In uno studio che abbiamo in preparazione ritorneremo più diffusamente sull'argomento, riprendendo la trattazione dell'intero problema.

([1]) Cfr. questi Rendiconti, 2° semestre, fasc. 8° 1912.

([2]) Ringraziamo il prof. T. Boggio, che ci ha fatto rilevare questo errore.

([3]) Ibidem, fasc. 9°.

Chimica — *Isonitramminossima e bis-nitrosoisonitrammina dell'amilene.* Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio A. RÒITI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sul Bupleurol o Diidronerol. Costituzioue* (1). Nota II di L. FRANCESCONI e E. SERNAGIOTTO, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

Fra i costituenti degli olii essenziali, detti secondarî soltanto perchè si trovano in quantità esigua nelle piante, hanno indubbiamente grande importanza dal punto di vista chimico e fisiologico gli *alcooli*. Essi rappresentano, per la pianta, uno degli ultimi stadî di passaggio dalle sostanze molto ossigenate, che la pianta stessa compone per sintesi nel suo processo vitale, molto probabilmente gli Idrati di Carbonio, a quelle in cui manca del tutto l'ossigeno e costituiscono il gruppo dei Terpeni.

Gli alcooli che si rinvengono in natura sono a catene lineari e cicliche, ed è ovvio ammettere che questi siano derivati dei primi e che da essi si originino poi i Terpeni, perchè mentre noi, con reazioni blande comparabili alle enzimatiche, le quali avvengono nelle piante, passiamo in genere facilmente dai composti alifatici ed in particolare dagli alcooli olefinici alifatici, *citronellol, linalol, geraniol* ai ciclici terpineoli e da questi ai Terpeni; raro invece è il passaggio inverso, e quindi la prima delle suddette trasformazioni sarebbe difficilmente o di raro reversibile nelle condizioni in cui le piante operano. Così, ad esempio, mentre dal linalol è facile passare al terpineol e da questo ai Terpeni *Limonene*, *Terpinene* e *Terpinolene* ed anche dal Citronellol all'Isopulegol (dal quale ossidando, all'Isopulegone) o direttamente al Mentone; non si è ottenuto che in qualche caso, come ad esempio l'*Isocitronellal* dal Mentone (2), il passaggio inverso.

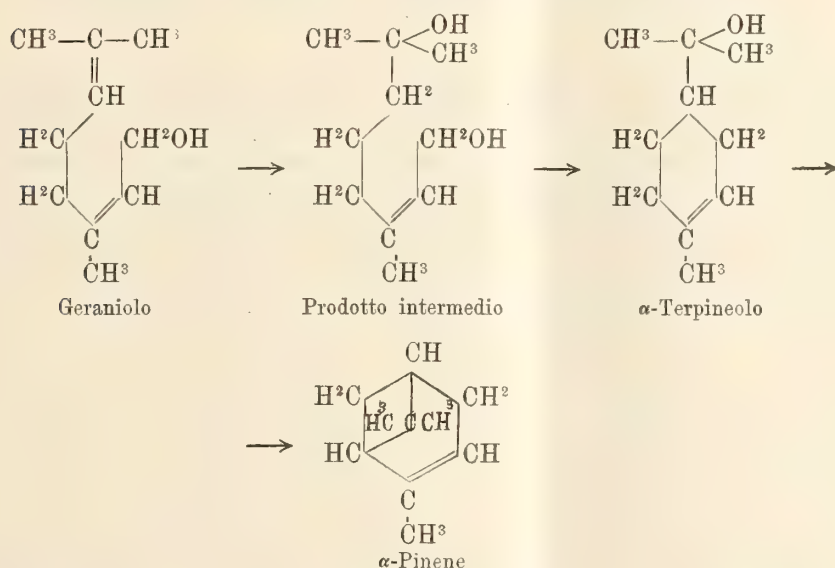
Ammettendo aggiunte e successive eliminazioni degli elementi dell'acqua in modo arbitrario, si potrebbero in teoria derivare dai pochi alcooli conosciuti e che si riscontrano più di frequente nelle piante, *citronellol*, *linalol* e *geraniol* e dalle relative aldeidi *citronellal* e *citral*, molti composti ciclici, dai quali per l'attitudine delle piante a trasformare in isomeri trasportando i doppî legami, potrebbero originarsi tanti composti da superare di gran lunga il numero dei naturali.

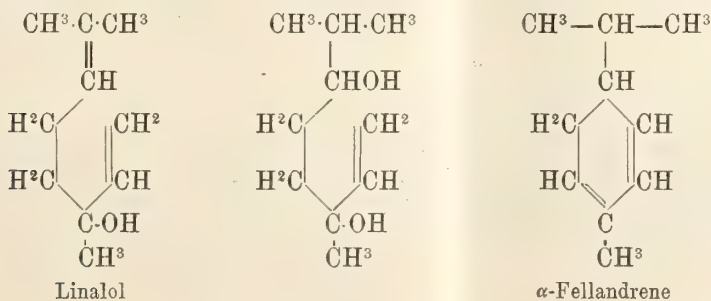
(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Cagliari.
(2) Ciamician e Silber, Ber. XXXVI, pag. 1582.

È più probabile però che esista in natura un maggior numero di composti olefinici alifatici, alcooli, aldeidi a C^{10}, e che da ognuno di essi derivi una determinata serie di composti ciclici, senza dover supporre che le reazioni, ad esempio l'aggiunta degli elementi dell'acqua, non avvengano a seconda delle regole delle nostre reazioni chimiche, o che si debbano ammettere trasformazioni di composti notoriamente stabili. In altri termini limitandoci alla serie dei terpeni, sarebbe riserbato al Linalol, al Geraniol, la formazione del dipentene, dell'α-pinene, del canfene e invece l'α-terpinene, l'α- e β-fellandrene il β-Pinene e il Sabinene, deriverebbero più direttamente da altri alcooli ed aldeidi olefiniche.

Invero, mentre è facile derivare l'α-pinene dal geraniol, attraverso l'idrato, in cui si distribuiscono gli elementi dell'acqua conforme la regola che l'OH va al C quaternario non idrogenato e l'H al terziario;

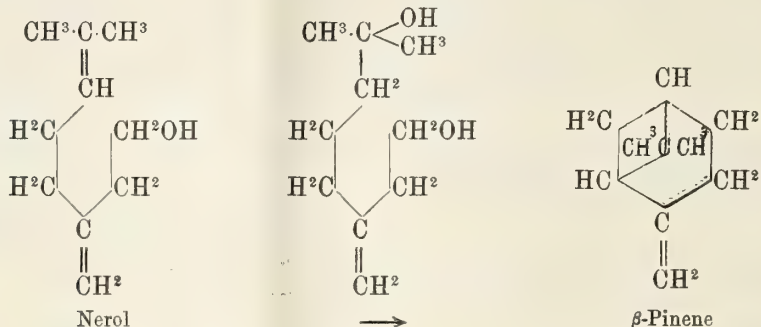
```
CH3—C—CH3            CH3—C<OH               CH3—C<OH
    ||                    | CH3                  | CH3
    CH                   CH2                    CH
H2C/  CH2OH          H2C/  CH2OH            H2C/ \CH2
 |     |        →     |     |          →     |    |        →
H2C\ //CH            H2C\ //CH              H2C\ //CH
    C                    C                      C
    CH3                  CH3                    CH3
 Geraniolo          Prodotto intermedio      α-Terpineolo

              CH
       H2C /  |  \ CH2
          HC  C  CH
   →   HC <       > CH
             C
             CH3
           α-Pinene
```

per l'α-Fellandrene si dovrebbe ammettere che esso derivasse per trasposizione del Terpinolene attraverso l'α-Terpinene, che è invece uno dei terpeni più stabili; oppure se volesse direttamente derivarsi dal Linalol si dovrebbe ammettere che gli elementi dell'acqua si distribuissero contro alla regola suaccennata.

```
 CH3·C·CH3          CH3·CH·CH3          CH3—CH—CH3
     ||                 |                    |
     CH               CHOH                  CH
H2C/   CH2         H2C/   CH2           H2C/ \CH
 |     ||           |     ||             |    ||
H2C\  /CH          H2C\  /CH             HC\\ /CH
    C-OH              C·OH                  C
    CH3               CH3                   CH3
  Linalol                               α-Fellandrene
```

Altrettanto facilmente dell'α-Pinene , possono derivarsi il terpinolene, il limonene da alcooli della formola del linalol o del geraniol; ma non così il β-pinene, il quale invece potrebbe assai più razionalmente derivarsi dal Nerol

$CH^3 \cdot C \cdot CH^3$
$\|$
CH
H^2C CH^2OH
H^2C CH^2
C
$\|$
CH^2
Nerol

$CH^3 \cdot C <^{OH}_{CH^3}$
$|$
CH^2
H^2C CH^2OH
H^2C CH^2
C
$\|$
CH^2
⟶

CH
H^2C CH^2
CH^3 C CH^3
HC CH^2
C
$\|$
CH^2
β-Pinene

Le conoscenze nostre sui composti olefinici naturali a 10 atomi di Carbonio sono scarse. Se ne sa ora circa quanto sapevasi quindici o venti anni fa dei terpeni. Oltre al citral ed al citronellal, al linalol, geraniol e citronellol che è probabile siano le forme più stabili tra tutte quelle numerose prevedibili (come l'α-terpinene ed il limonene sono i più stabili fra i terpeni tetravalenti), per le quali d'altra parte onde originarne il grande numero di derivati devesi ammetterne l'esistenza in due forme tautomeriche

$CH^3—C—CH^3$
$\|$
C
$\vdots$
tipo terpinene

$CH^3—C{=}CH^2$
$|$
CH
$\vdots$
tipo limonene

si conoscono sinora ed incompletamente pochi isomeri, due del Citronellol, *l'Androl* (*terziario*) ([1]) *ed il Bupleurol* (*primario*), *ed uno del geraniol e del linalol, il Nerol* (*primario*) ([2]), *oltre i quali si presume esistere un alcool molto simile al linalol, ma diverso, nell'Oleum Apopinense* ([3]), *un altro dall'odore di rose a fianco dell'Androl nel Fellandrio acquatico* ([4]), *ed uno nel Critmum maritimum* ([5]). Ma è evidente il numero degli isomeri andrà crescendo col perfezionarsi dei metodi di isolamento e collo scoprirsi dei

([1]) Schimmel Bull. 1904 II°. p. 91.
([2]) Hesse e Zeitschel J. pr. II°. 66. 505.
([3]) Keimazu Journal of the Pharm. Soc. of Japan N. 253-1903. Schimmel 1904. I. p. 9.
([4]) Schimmel Bull. 1904 II°. p. 91.
([5]) Delepine Bull. Soc. Chim. 1910. tomo VII p. 468.

caratteri differenziali; la ricerca sarà più difficile che per i terpeni, perchè gli alcooli, tranne che in pochi generi di piante, sono contenuti in piccole quantità e sono difficili da separarsi. Si potrà allora stabilire il genere di trasformazione molecolare che avviene quando da un alcool od aldeide olefinica si passa ad un alcool ciclico ed al terpene che li accompagna e penetrare un poco più addentro nel meccanismo delle reazioni che le piante compiono coi loro enzimi, mercè l'energia luminosa.

Ma queste trasformazioni saranno di certo le più semplici, ed esse seguiranno le regole stabilite coll'esperienza dallo studio delle reazioni chimiche.

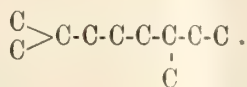
Vediamo ora di dedurre la formola del Bupleurol, col criterio della trasformazione più semplice, secondo questo modo di vedere.

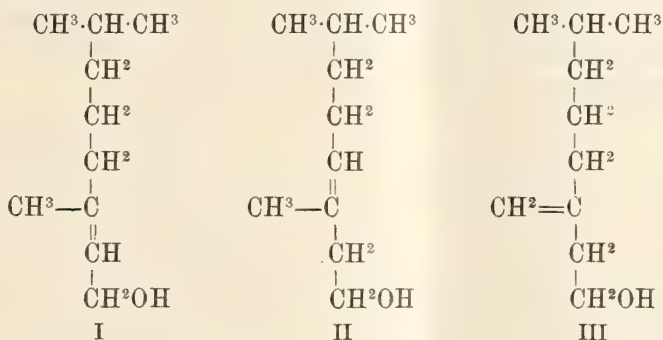
Nella essenza del *Bup.* della quale il principale costituente è il β-Fellandrene, esiste pure un alcool $C^{10}H^{20}O$ che differisce dagli altri conosciuti per molte proprietà, come risulta dal seguente quadro:

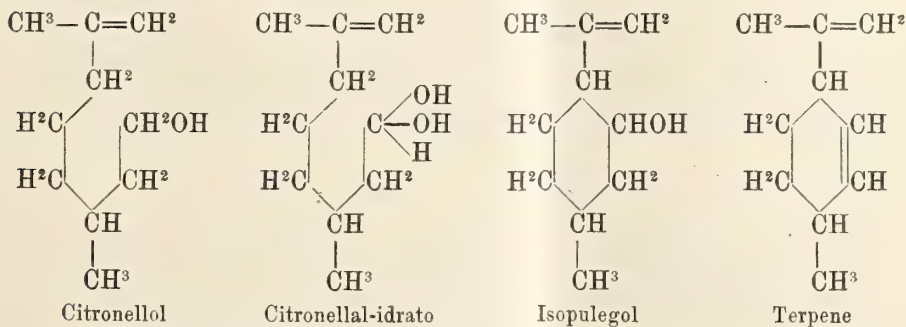
Alcooli olefinici alifatici naturali $C^{10}H^{20}O$	P.° eb.°	P.° sp.°	α d.	N.d. M_r	Uretano	Etere ftalico acido	Ftalato di Ag	Semicarbazoni dei prodotti di ossidazione	
								Aldeidici	Chetonici
Citronellol (odore intenso di rose) $(CH_3)_2>C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH{-}CH_2OH$	225-6°	0,8619	+ 2°,32 — 1°,40	1,4567 $M_r = 49,43$	oleoso	oleoso	124-6°	Citronellal attivo 84-86° inattivo 96°	Isopulegone 169-70° in
Androl (odore essenza Fellandrio A^co^) $(CH_3)_2>CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3)(OH){-}CH{=}CH^2$	197-8°	0,878	— 7°,10	1,4499 $M_r = 49,95$	42-3°	?	?	—	—
Bupleurol (odore tenue di rose) $(CH_3)_2>CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}C(=CH_2){-}CH^2{-}CH_2OH$	209-10° H = 762	0,8490	0°	1,4508 $M_r = 49,48$	45°	oleoso	135°	Bupleural 134-35° in 97° in	189-90° in

Esso, come deducesi dai dati sperimentali della precedente Nota (¹), è un $C^{10}H^{20}O$ come il Citronellol e l'Androl; a catena aperta, con un solo doppio legame, primario, ed a loro differenza è inattivo alla luce polarizzata e si è dimostrato differisce dai suddetti alcooli naturali per la struttura.

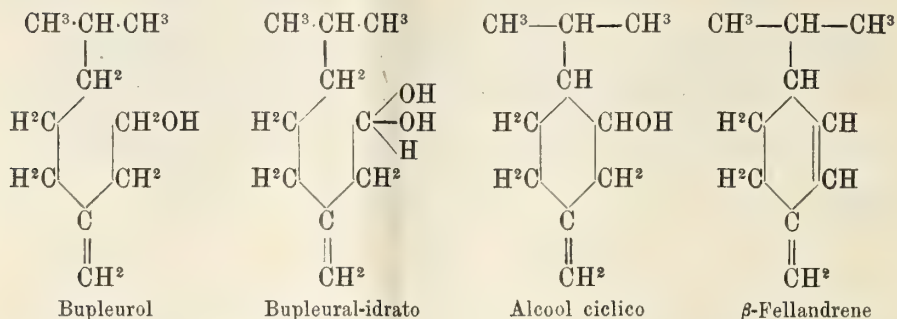
D'altra parte, data la grande analogia col Citronellol e poichè i composti olefinici aliciclici naturali a C^{10} hanno un identico scheletro di atomi di C, possiamo ammettere che il Bupleurol lo abbia identico ai suddetti alcooli

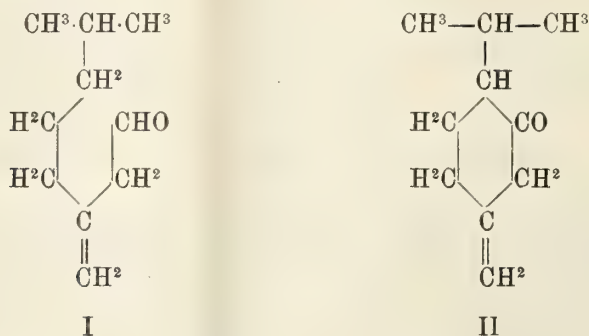
$$\begin{array}{l} C \\ C \end{array}\!\!> C\text{-}C\text{-}C\text{-}C\text{-}\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}\text{-}C\text{-}C\,.$$

Prendendo ora in considerazione solo le formole che portano ad un composto inattivo, senza atomi di C asimmetrico, ci troviamo in presenza delle tre seguenti

$$\begin{array}{ccc}
\begin{array}{r}
CH^{3}{\cdot}CH{\cdot}CH^{3} \\ | \\ CH^{2} \\ | \\ CH^{2} \\ | \\ CH^{2} \\ | \\ CH^{3}-C \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^{2}OH \\ \mathrm{I}
\end{array}
&
\begin{array}{r}
CH^{3}{\cdot}CH{\cdot}CH^{3} \\ | \\ CH^{2} \\ | \\ CH^{2} \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^{3}-C \\ | \\ CH^{2} \\ | \\ CH^{2}OH \\ \mathrm{II}
\end{array}
&
\begin{array}{r}
CH^{3}{\cdot}CH{\cdot}CH^{3} \\ | \\ CH^{2} \\ | \\ CH^{2} \\ | \\ CH^{2} \\ | \\ CH^{2}=C \\ | \\ CH^{2} \\ | \\ CH^{2}OH \\ \mathrm{III}
\end{array}
\end{array}$$

Ora, per il fatto che il β-Fellandrene è il Terpene principale della essenza ed ammettendo, come è naturale, che l'alcool sia il terpenogeno, la formola più probabile sarà la terza dalla quale esso deriva nel modo più semplice, mentre dalla prima deriverebbe l'α-Terpinene e dalla seconda l'α-Fellandrene. Infatti, ammettendo che il Terpene si formi dall'alcool per un processo di ossidazione, successiva chiusura ad anello e disidratazione, simile a quello che dal Citronellol conduce all'Isopulegol e da questo al Terpene (da cui l'α-Terpinene)

$$\begin{array}{cccc}
\begin{array}{c}
CH^{3}-C=CH^{2} \\ | \\ CH^{2} \\ H^{2}C \quad CH^{2}OH \\ H^{2}C \quad CH^{2} \\ CH \\ | \\ CH^{3} \\ \text{Citronellol}
\end{array}
&
\begin{array}{c}
CH^{3}-C=CH^{2} \\ | \\ CH^{2} \\ H^{2}C \quad C{<}^{OH}_{OH}{\,}H \\ H^{2}C \quad CH^{2} \\ CH \\ | \\ CH^{3} \\ \text{Citronellal-idrato}
\end{array}
&
\begin{array}{c}
CH^{3}-C=CH^{2} \\ | \\ CH \\ H^{2}C \quad CHOH \\ H^{2}C \quad CH^{2} \\ CH \\ | \\ CH^{3} \\ \text{Isopulegol}
\end{array}
&
\begin{array}{c}
CH^{3}-C=CH^{2} \\ | \\ CH \\ H^{2}C \quad CH \\ H^{2}C \quad CH \\ CH \\ | \\ CH^{3} \\ \text{Terpene}
\end{array}
\end{array}$$

(¹) Rend. Acc. Lincei 1913, 1° sem., pag. 34.

in modo analogo si avrebbe il passaggio dal Bupleurol al β Fellandrene

Bupleurol	Bupleural-idrato	Alcool ciclico	β-Fellandrene
$CH^3 \cdot CH \cdot CH^3$	$CH^3 \cdot CH \cdot CH^3$	$CH^3—CH—CH^3$	$CH^3—CH—CH^3$
CH^2	CH^2	CH	CH
H^2C CH^2OH	H^2C $C(OH)(OH)H$	H^2C $CHOH$	H^2C CH
H^2C CH^2	H^2C CH^2	H^2C CH^2	H^2C CH
C	C	C	C
$\Vert$	$\Vert$	$\Vert$	$\Vert$
CH^2	CH^2	CH^2	CH^2

Da questa formola per il Bupleurol, ne deriverebbero le seguenti Δ^7-metil 1-isopropil-4-cicloexanol-3 e le I e II per i suoi prodotti di ossidazione (cioè per le aldeidi ed il chetone ciclico) come dal citronellolo derivano il citronellal e l' isopulegone.

I	II
$CH^3 \cdot CH \cdot CH^3$	$CH^3—CH—CH^3$
CH^2	CH
H^2C CHO	H^2C CO
H^2C CH^2	H^2C CH^2
C	C
$\Vert$	$\Vert$
CH^2	CH^2

Dello studio dell'alcool e dei suoi derivati seguitiamo ad occuparci.

Chimica. — *Contributo allo studio dell' azione di alcuni acidi organici nella scomposizione dell' acqua ossigenata.* Nota di C. Porlezza e G. Norzi, presentata dal Socio R. Nasini.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Solubilità, nell'acqua, del piombo in coppia ed in lega con altri metalli.* Nota di Scala Alberto, presentata dal Corrisp. A. Peratoner.

È un fatto certo, ormai, che tutti i metalli sono attaccati dall'acqua distillata, quale più, quale meno; quale a freddo, quale a caldo; e che i prodotti di cotesto attacco assumono lo stato colloidale. È incerto se i metalli non ossidabili subiscano, nello sciogliersi, una ossidazione, ed è dubbio ancora se la soluzione, in qualsiasi forma avvenga, sia una vera proprietà o l'effetto di azioni elettriche, che hanno origine dal contatto dell'acqua distillata coi metalli, che non sono mai assolutamente puri, ma legati, più o meno, ad altri metalli. È incerto altresì se i gas dell'atmosfera normali ed accidentali abbiano una influenza su cotesta solubilità, della quale influenza dovrò occuparmi in seguito.

In questa Nota espongo i risultati ottenuti sulla solubilità del piombo, disposto in coppia collo zinco, collo stagno, col carbone e col rame ed in lega collo stagno a titoli diversi [1].

Per ben disporre le esperienze, ho incominciato a prepararmi le lamine metalliche, tutte della stessa grandezza e, presso a poco, dello stesso spessore. I metalli che hanno servito per la preparazione di coteste lamine, provenivano dalla Casa Kahlbaum di Berlino e dalla Casa Erba di Milano, ed erano venduti come puri, sebbene si sappia che la purezza non sia che relativa e mai assoluta.

Le lamine in coppia sono state disposte in due modi diversi: in un primo, esse si collegavano, mediante un grosso filo di rame, e si sospendevano, mediante un sostegno isolante, in due *bechers* di vetro di Jena, di eguale diametro, ove erano stati messi in antecedenza 200 cmc. di acqua distillata purissima. Contemporaneamente, si mettevano in comunicazione i liquidi nei due *bechers*, con un sifoncino, fatto con tubo di vetro di Jena.

Accanto alla coppia si disponevano due altri *bechers*, di diametro eguale a quello degli antecedenti; in essi si sospendevano pure due lamine isolate, ognuna identica a quella vicina della coppia. E queste dovevano servire come termine di confronto.

[1] Questo lavoro è stato iniziato in collaborazione colla compianta signora dott.ª Margherita Mengarini. Interrotta disgraziatamente la collaborazione è stato da me terminato. A questo la predetta signora ha accennato largamente nella conferenza tenuta alla Società chimica di Milano (Rendiconti Soc. chim. ital., serie II, vol. IV, pag. 222, 223) ed anche nel Congresso delle scienze del 1911.

Tutto l'insieme si esponeva all'aria ed alla temperatura dell'ambiente per 48 ore; poi si interrompeva l'esperienza e si determinavano nei liquidi i metalli disciolti.

In un altro modo, le due lamine metalliche, formanti la coppia, unite pure mediante un grosso filo di rame, si sospendevano nello stesso *becher*, contenente 200 cmc. di acqua distillata pura, e vi si lasciavano per 48 ore. In due altri *bechers*, contenenti 200 cmc. ciascuno di acqua distillata pura, si sospendevano due altre lamine isolate, ognuna identica a quella vicina della coppia, per termine di confronto.

Passate 48 ore, si estraevano le lamine, e con una barba di penna si strofinava leggermente la parte immersa, avendo cura di operare sempre nel modo più perfettamente identico possibile. Ed è da questa metodica che dipende soprattutto la concordanza delle determinazioni, perchè alla lamina di piombo aderisce una polvera nera, forse di ossidulo, che non si riesce a togliere mai totalmente, ma solo parzialmente ed in quantità diversa, a seconda del modo di operare. Il che non avviene per la lamina di zinco, sulla superficie della quale aderisce l'ossido così fortemente che non si può più distaccare colla barba di penna; e non avviene neanche per le lamine di stagno e di rame, le quali in 48 ore non cedono all'acqua altro che traccie di ossidi, e nelle lamine stesse non si osserva patina di sorta, ma un semplice cambiamento di colorito.

È superfluo dire che in tutte le esperienze mi sono servito sempre degli stessi *bechers*, sui quali avevo attaccato alcune etichette, portanti indicazioni di ritrovo; ed è superfluo dire che durante le esperienze non ho mai fatto nel laboratorio operazioni dalle quali si sollevassero vapori acidi od alcalini da invadere l'ambiente. Anzi i *bechers* sono stati sempre posti dinanzi ad una finestra, che tenevo aperta notte e giorno per facilitare lo scambio di aria. E per evitare che polvere od altro cadesse nell'acqua ed alterasse i risultati dell'esperienza, è stato tutto coperto con un grande foglio di carta resistente.

Il piombo è stato determinato, trattando prima il liquido, nel quale era stata immersa la lamina, con qualche goccia di acido cloridrico, per sciogliere l'ossido idrato, poi facendo passare attraverso a questa soluzione una corrente di idrogeno solforato. Il solfuro di piombo è stato raccolto quantitativamente su filtro, di cui erano note le ceneri: è stato lavato accuratamente e seccato in stufa. Il filtro secco, contenente il solfuro, è stato bruciato ed incenerito in crogiuolo di quarzo pesato. Il residuo freddo è stato trattato con qualche goccia di acido nitrico, per trasformare il piombo, che poteva trovarsi allo stato metallico, in nitrato, è stato evaporato l'acido nitrico con fiamma microchimica, ed il residuo è stato trattato con qualche goccia di acido solforico concentrato, per trasformare tutto il piombo allo stato di solfato. L'acido solforico libero è stato eliminato prima parzialmente con piccola fiamma, poi totalmente con fiamma più alta, fino a portare

il crogiuolo, per breve tempo, al rosso scuro. Il crogiuolo, infine, si faceva freddare in essiccatore, e si pesava.

Lo zinco si determinava nella forma di ossido, nel modo conosciuto.

I risultati delle determinazioni sono stati riuniti negli specchietti seguenti:

N. d'ordine	Indicazioni	Nella coppia Pb	Nella coppia Metallo	Pb isolato	Metallo isolato	$\frac{Pb_{coppia}}{Pb_{isolato}}$	$\frac{Metallo_c}{Metallo_i}$	Temperatura dell'esperienza
	Serie 1ª — Coppia Piombo-Zinco in bechers separati.							
1	Si alternano le lamine — Superficie immersa cm² 55,03	0,04095	0,00077	0,06192	0,00095	0,66	0,81	dai 13° ai 15°
2		0,03275	—	0,03972	—	0,82	—	
3		0,04470	0,00666	0,04313	0,00805	1,03	0,82	
4		0,03575	0,00694	0,03958	0,00678	0,90	1,02	
5		0,03821	0,00723	0,03856	0,00723	0,99	1,00	
6		0,04010	0,00924	0,03960	0,01108	1,01	0,83	
7		0,05092	0,00678	0,03953	0,00678	1,29	1,00	dai 15° ai 17°
8		0,04368	0,00975	0,03862	0,00798	1,12	1,22	
9		0,03965	0,00836	0,04265	0,00795	0,93	1,05	
10		0,03932	0,00742	0,03910	0,00798	1,01	0,93	
	Media . . .	0,04060	0,00701	0,04224	0,00719	0,98	0,96	—
	Serie 2ª — Coppia Piombo-Zinco nello stesso becher.							
1	Immersione di 12 ore — Sup. imm. cm² 55,03	0,05702	0,01119	0,04169	0,00999	1,36	1,12	15°-17°
2		0,05666	0,01578	0,04764	0,01304	1,19	1,21	16 -17
3		0,03473	0,00894	0,03165	0,00597	1,09	1,49	16 -17
4		0,05543	0,01432	0,04627	0,01184	1,19	1,21	17 -18
	Media . . .	0,05637	0,01376	0,04520	0,01162	1,21	1,28	—
	Serie 3ª — Coppia Piombo-Stagno in becher separati.							
1	Sup. immersa cm² 55,03	0,04239	traccie	0,05133	traccie	0,82	—	13°-15°
2		0,04081	»	0,04607	»	0,88	—	19 -20
3		0,04559	»	0,05529	»	0,82	—	20 -22
4		0,05632	»	0,06171	»	0,91	—	21 -24
5		0,04504	»	0,04627	»	0,97	—	20 -21
	Media . . .	0,04603	»	0,05218	»	0,88	—	—
	Serie 4ª — Coppia Piombo-Stagno nello stesso becher.							
1	Sup. immersa cm² 55,03	0,04949	traccie	0,04846	traccie	1,02	—	20°-21°
2		0.04723	»	0,04764	»	0,99	—	20 -21
3		0,05064	»	0.05338	»	0,94	—	20 -21
	Media . .	0,04912	»	0,04983	»	0,98	—	—
	Serie 5ª — Coppia Piombo-Carbone in bechers separati.							
1	Superficie immersa cm² 55,03	0,05324	—	0,05208	—	1,01	—	21°-22°
2		0,05365	—	0,05522	—	0,97	—	22 -23
3		0,05078	—	0,05665	—	0,89	—	23 -24
4		0,05256	—	0,05003	—	1.05	—	22 -23
	Media . . .	0,05256	—	0,05349	—	0,98	—	—

Segue: Tabella I.

N. d'ordine	Indicazioni		Nella coppia		Pb solo	Metallo solo	$\frac{Pb_c}{Pb_s}$	$\frac{M_c}{M_s}$	Temperatura dell'esperienza
			Pb	Metallo					
	Serie 6ª — Coppia Piombo-Rame in bechers separati.								
1		Superficie immersa cm² 55,08	0,05789	picc. quant.	0,05604	picc. quant.	1,03	—	22°-23°
2			0,06000	»	0,06759	»	0,88	—	23 -24
3			0,08296	»	0,07649	»	1,08	—	23 -24
4			0,06964	»	0,06546	»	1,06	—	25 -26
	Media . . .		0,06762	»	0,06639	»	1,01	—	—

Dall'esame dei risultati analitici della prima serie di determinazioni, si rileva che la quantità di piombo e di zinco passato in soluzione dalla coppia è, presso a poco, la stessa che passa in soluzione dal piombo e dallo zinco isolati. È vero che le cifre, prese due a due, non sono concordanti: ma è pur vero che le discordanze si alternano; lo che significa che esse sono dovute, più che altro, ad errori di metodo, ad evitare i quali non bastano le precauzioni prese e di cui è già stato reso conto. Meglio, adunque, che alle cifre singole, dobbiamo affidarci alle medie, risultanti da un buon numero di determinazioni in serie, nelle quali gli errori in un senso o nell'altro sono compensati. Ed è anche per rendere maggiormente attendibili le medie, in questa prima serie, che alla 6ª determinazione ho alternato le lamine, nella tèma che differenze nello stato fisico del metallo nelle lamine stesse avessero apportato differenze nella solubilità o nella facilità di ossidazione.

Le medie ci dicono che in questa 1ª serie si è sciolto più piombo e più zinco dalle lamine fuori della coppia che non da quelle nella coppia. Ma non stiamo rigorosamente alle cifre, per non cadere in errore, e concludiamo che i metalli piombo e zinco si sciolgono in quantità eguale, sia disposti in coppia, sia isolati, all'aria ed alla temperatura dell'ambiente, e che quindi la disposizione in coppia non ha quella influenza sulla solubilità del piombo e dello zinco, che si supponeva e si credeva generalmente. Ed anche ammesso che una influenza esista, essa è tale che non si può rivelare coi metodi analitici ordinarî.

La media dei valori del rapporto tra la quantità del piombo e dello zinco disciolto dalle lamine in coppia e quello disciolto dalle lamine isolate, è vicinissima alla unità: lo che significa che le quantità disciolte dell'uno e dell'altro metallo presi separatamente, sono pressochè eguali.

Nella 2ª serie di esperienze, nelle quali il piombo e lo zinco in coppia sono stati immersi nell'acqua, contenuta nello stesso *becher*, la quantità dei metalli disciolti dalle lamine in coppia sono sempre superiori a quelle disciolte dalle lamine corrispondenti isolate, visibilmente nelle singole determinazioni della serie e più visibilmente ancora nelle medie. A questa,

conclusione conducono anche i valori dei rapporti, di cui sopra abbiamo parlato, che sono sempre superiori alla unità per un quarto all'incirca.

Tanta diversità di comportamento dei due metalli disposti in coppia in due modi diversi, non può essere attribuita a cambiamento di intensità e di direzione della corrente, ma semplicemente ad un'azione chimica esercitata dalle lamine metalliche sugli ossidi, per cui si separa del piombo e forse dello zinco metallico e si impoverisce la soluzione degli ossidi idrati. Ed infatti, nel fondo del *becher*, contenente la coppia, si trovano sempre delle laminette metalliche irregolari, di colore scuro e laminette pure irregolari ed una polvere nera si distaccano dalla lamina di zinco, nello strofinamento colla barba di penna.

Per verificare se, in realtà, sia lo zinco che esercita un'azione riducente sull'ossido idrato di piombo in soluzione ed in sospensione colloidale, ho sospeso nell'acqua distillata, contenuta in un *becher*, una lamina di piombo per 6 o 7 ore così da avere un liquido decisamente bianco; poi ho sostituito la lamina di piombo con una di zinco e l'ho lasciata ivi per 12 ore. Dopo questo tempo, ho trovato nel fondo del *becher* le laminette metalliche scure, irregolari, ed ho visto anche distaccarsi dalla lamina di zinco laminette e polvere nera, proprio come nella esperienza descritta sopra. Non ho tentato la prova inversa, perchè lo zinco si scioglie poco nell'acqua distillata e lo ossido idrato colloidale ha una tendenza grandissima ad aggregarsi ed a cristallizzare, aderendo, più o meno tenacemente, alla lamina stessa da cui si produce.

Nessun dubbio, adunque, sulla causa dell'aumento dei metalli disciolti: la difficoltà sorge, allorchè si tenti di spiegare il perchè dell'aumento. Si può supporre, contuttociò, che nel mezzo acqua si formi un equilibrio tra metalli ed idrossidi, il quale equilibrio sia in seguito rotto per la eliminazione di uno dei componenti del sistema, costituito in parte di ossido idrato di piombo, in parte di ossido idrato di zinco; onde la necessità che nuova quantità di ossidi passi nell'acqua. Perchè ciò avvenga, si deve supporre ancora che il metallo od il miscuglio di metalli ridotti offra una difficoltà non piccola a passare nuovamente in soluzione, e che quindi l'equilibrio sia ristabilito a spese del metallo delle lamine, se non in tutto, almeno in gran parte.

In ogni modo, è chiaro che cotesto aumento non è dovuto ad azione di coppia vera e propria, ma ad un'azione chimica secondaria.

La 3ª serie di determinazioni ha avuto per iscopo di dimostrare non soltanto la influenza della coppia sulla solubilità del piombo, ma anche la influenza del senso della corrente; poichè nella coppia Pb-Zn la corrente va dallo zinco al piombo, mentre nella coppia Pb-Sn la corrente va dal piombo allo stagno, ovvero in senso contrario: e ciò perchè la tensione elettromotrice del piombo è superiore a quella dello stagno, come apparisce dalla serie che qui sotto riporto.

Serie di Ayrton e Perry	Serie di Péclet
—	—
Zinco	Zinco
Carbone	Piombo
Ferro	Stagno
Piombo	Ferro
Stagno	Argento
Rame	Oro
—	Carbone
—	Antimonio
—	Bismuto
—	Rame

I dati analitici delle singole determinazioni della serie, e le medie, dimostrano che il piombo si scioglie in minor quantità dalla lamina posta nella coppia che non dalla lamina isolata; per cui anche il valore medio del rapporto anzidetto è più basso di quello della serie n. 1.

Dunque, quando la corrente va dal piombo allo stagno, o, più generalmente, quando va dal piombo ad un altro metallo o metalloide, essa è causa di una minore trasformazione del piombo e di un minore passaggio di prodotti di trasformazione nell'acqua.

Però, le cifre che indicano la solubilità dello zinco nella 1ª serie ci fanno dubitare della generalità di cotesta conclusione, perchè precisamente, in questo caso, la corrente va dallo zinco al piombo e, contuttociò, la quantità dello zinco che dalla lamina in coppia è passata nell'acqua non è inferiore ma eguale a quella passata nell'acqua dalla lamina isolata. Ed il dubbio si accentua ancora più per le determinazioni riportate nella 4ª serie, ove le differenze scompaiono, ovvero il piombo si scioglie in egual misura, sia che la lamina stia nella coppia, sia che si trovi sola. Nè si può sospettare che un'azione chimica intervenga a modificare i risultati della esperienza, come nella serie 2ª, perchè nessun segno di riduzione è apparso nel liquido e nessuna macchia è apparsa sulla lamina di stagno.

Oltre a ciò, sostituendo allo stagno nella coppia, in bicchieri separati, il carbone ed il rame, i quali nell'acqua, hanno una tensione elettromotrice che è molto inferiore a quella dello stagno, la quantità di piombo trasformata delle due lamine è stata pressochè eguale.

Quindi, i risultati di queste tre ultime serie discordano interamente da quelli della 3ª; il che induce alla convinzione che le discordanze, costantemente riscontrate in questa serie, non devono essere affatto attribuite alla direzione della corrente, ma sibbene a circostanze speciali che si sono costantemente riprodotte.

In ogni modo, anche ammesso che il senso della corrente abbia influenza sulla solubilità nell'acqua dei metalli disposti in coppia, questa solubilità

è tale che modifica grandemente le idee o le convinzioni dominanti in proposito, perchè o diminuisce, o non è affatto alterata, a seconda che la corrente vada in un senso o nell'altro.

Solubilità del piombo in lega collo stagno.

Le esperienze sono state limitate alla lega piombo-stagno a tre titoli diversi.

Il modo di sperimentare è stato identico a quello descritto per le coppie: cioè, in un *becher* di vetro di Jena, contenente 200 cmc. di acqua distillata, si sospendeva la lastra di lega, ed in un altro *bechers*, dell'identico diametro e contenente pure 200 cmc. di acqua distillata, si sospendeva una lastra di piombo puro di dimensioni identiche a quella di lega; ed ambedue si lasciavano così per 48 ore. Poi si estraevano le lamine, si trattavano nel modo indicato nelle esperienze sulle coppie, e nel liquido si determinava il piombo, trascurando lo stagno, perchè ricerche qualitative antecedenti mi avevano dimostrato che di questo metallo non si sciolgono se non minime quantità.

Il piombo e lo stagno che mi hanno servito per la preparazione delle leghe erano puri e della stessa provenienza di quelli che mi hanno servito per la preparazione delle coppie.

I risultati delle determinazioni sono raccolti nello specchietto seguente:

Numero d'ordine	Indicazioni	Pb disciolto		Piombo che avrebbe dovuto sciogliersi, facendo eguale a 100 il Pb che si è sciolto e notato nella colonna 2	Differenza tra i risultati inscritti nelle colonne 1 e 3	Rapporto $\frac{Pb_{lega}}{Pb_{puro}}$	Temperatura della esperienza
		dalla lega (1)	dal piombo puro (2)	(3)	(4)		
	Lega Pb 90 - Sn 10.						
1	Superficie immersa cm² 55,03	0,03109	0,05529	0,04976	0,01867	0,56	20°-22°
2		0,03767	0,06171	0,05553	0,01786	0,61	21 -24
3		0,03234	0,04627	0,04164	0,00930	0,69	20 -21
4		0,02995	0`04846	0,04361	0,01366	0,62	20 -21
5		0,03069	0,04764	0,04287	0,01218	0,64	20 -21
6		0,02872	0,05338	0,04804	0,01466	0,54	20 -21
	Media . . .	0,03174	0,05212	0,04691	0,01439	0,61	—
	Lega Pb 80 - Sn 20.						
1	Sup. immersa cm² 55,03	0,01423	0,06759	0,05407	0,03980	0,21	23°-24°
2		0,02175	0,04292	0,03434	0,01259	0,50	15 -16
3		0,02550	0,04408	0,03526	0,00976	0,57	12 -14
4		0,02619	0,04258	0,03406	0,00787	0,60	12 -14
5		0,02487	0,03951	0,03161	0,00674	0,62	14 -15
	Media . . .	0,02250	0,04733	0,03787	0,01535	0,50	—
	Lega Pb 50 - Sn 50.						
1	Sup. immersa cm² 55,03	0,00216	0,05208	0,02604	0,02388	0,04	21°-22°
2		0,00200	0,05522	0,02761	0,04217	0,04	21 -22
3		0,00187	0,05655	0,02833	0,04345	0,03	22 -25
4		0,00167	0,05003	0,02501	0,03835	0,03	22 -23
5		0,00221	0,05604	0,02802	0,02581	0,04	22 -23
	Media . . .	0,00198	0,05398	0,02700	0,03473	0,036	—

I risultati delle esperienze dimostrano che la quantità di ossido idrato di piombo che dalla lamina di lega passa in 48 ore nell'acqua non è affatto proporzionale alla quantità che di esso passa, nell'istesso tempo e nelle stesse condizioni, nell'acqua dalla lamina di piombo puro. Come pure non vi è proporzionalità tra la quantità di piombo trasformato e passato nella acqua di una lega, e quella delle altre. Per la qual cosa si può concludere che la quantità di piombo che passa nell'acqua da una lega non è affatto favorita dalla condizione fisica nella quale si trova il piombo stesso: anzi è ostacolata; e le traccie di metalli estranei poco solubili o poco ossidabili, quali si trovano nei metalli impuri ordinarî o non hanno influenza alcuna oppure ne hanno una piccola o piccolissima e contraria a quella supposta e creduta fino ad ora. Si può altresì concludere che le leghe non devono esser considerate, anche per il fatto della solubilità dei metalli componenti, come una serie ininterrotta, per ogni verso, di piccole coppie; perchè, in questo caso, il piombo avrebbe dovuto sciogliersi come nella coppia Pb-Sn, cioè in quantità proporzionale al piombo esistente nella lega ed a quello che si scioglie dalla lamina di metallo puro. Perciò le leghe devono essere considerate come individualità chimiche a sè, che diversificano, per le proprietà, dai singoli componenti e nelle quali i componenti stessi perdono un po' delle loro proprietà.

CONCLUSIONE.

Dalle esperienze esposte in questa Nota, si può concludere che la solubilità del piombo nell'acqua non è affatto influenzata favorevolmente dalla disposizione in coppia di questo con altri metalli o metalloidi, e che nemmeno è influenzata favorevolmente, sibbene molto sfavorevolmente, dalla lega collo stagno e forse con altri metalli e metalloidi.

Chimica — *Sulla riduzione del nitroprussiato sodico per mezzo dell'acido solfidrico* (1). Nota di DOMENICO VENDITORI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota precedente (2) mi sono occupato della riduzione del ferricianuro potassico in soluzione acquosa concentrata, per opera dell'acido solfidrico. Ho potuto così correggere un'antica interpetrazione data da Williamson per tale processo di riduzione, il quale avviene secondo l'equazione

$$6\,Fe\,Cy_6K_3 + 3\,H_2S = 4\,Fe\,Cy_6\,K_4 + Fe\,Cy_6Fe\,K_2 + 6\,H\,Cy + 3\,S\,.$$

Riferisco nella presente Nota i risultati di analoghe ricerche da me estese al comune nitroprussiato $[Fe\,Cy_5(NO)]Na_2$, il quale differisce, come

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio Chimico del R. Istituto tecnico di Cosenza.
(2) Questi Rendiconti, *15*, (I), 370, 1906.

è ben noto, dal prussiato rosso, per contenere un gruppo (NO) in luogo di una molecola di cianuro alcalino. Appariva infatti interessante di indagare come la presenza del gruppo (NO) modificasse il processo di riduzione operato dallo idrogeno solforato, in confronto a quello sovra accennato, che si svolge con il prussiato rosso.

Dell'azione dell'acido solfidrico sopra la soluzione del nitroprussiato sodico, si sono nel passato occupati Roussin (1) e Pawel (2).

Ai tempi di Roussin, ben poco si sapeva intorno alla costituzione dei nitroprussiati, per quanto Gherardt avesse già dato per questi sali la formula oggi accettata. Le osservazioni fatte in proposito da Roussin sono perciò in gran parte basate su erronee ed incomplete conoscenze: tuttavia tale autore osservò che nella riduzione del nitroprussiato per mezzo del gas solfidrico si forma una certa quantità di ferro-nitrosolfuro sodico, di uno di quei sali scoperti appunto da lui ed ai quali oggi viene assegnata la formula: $[Fe_4(NO)_7S_3]Me$. Ciò indicava che il gruppo (NO) del nitroprussiato era in tutto od in parte utilizzato nel processo di riduzione per la formazione dell'eptanitrosolfuro sodico.

Pawel, conducendo acido solfidrico in una soluzione di nitroprussiato sodico, notò che si svolgeva acido cianidrico e si liberava solfo; si aveva inoltre la produzione di una sostanza insolubile (una miscela di verde e di bleu di Berlino), e si formava, come già aveva dimostrato Roussin, una certa quantità di ferro-nitrosolfuro sodico che comunicava alla soluzione l'intenso colore bruno-scuro, caratteristico dei nitrosolfuri di ferro. Per quanto le notizie fornite da Pawel intorno a questa reazione siano più complete di quelle di Roussin, non si conosceva tuttavia, fino ad oggi, alcun dato quantitativo che potesse meglio illuminare il processo di riduzione operato dall'acido solfidrico sopra il nitroprussiato sodico, processo che si svolge in maniera molto più complicata di quello offerto dal prussiato rosso, non ostante che la differenza fra la composizione del prussiato e quella del nitroprussiato sembri a prima vista poco spiccata.

Nelle esperienze di riduzione da me eseguite ho fatto reagire prolungatamente (per 5 o 6 ore) il gas solfidrico in eccesso sopra una soluzione acquosa di nitroprussiato sodico $[FeCy_5(NO)]Na_2$, al 10 %, mantenuta su bagno-maria bollente, entro una beuta intercalata fra bocce di lavaggio, in modo da evitare l'accesso dell'aria.

L'acido solfidrico provoca quasi subito in seno alla soluzione del nitroprussiato la formazione di una sostanza insolubile, verdastra, mentre il li-

(1) Ann. de Chim. et phys. [3], *52*, 285.

(2) Berichte, *1882*, pag. 2600.

quido acquista una colorazione bruno-marrone intensissima, propria dei ferronitrosolfuri. Seguitando l'azione dell'acido solfidrico, questa sostanza diviene bianco-giallognola, e tale si mantiene sino a che rimane sotto il liquido solfidrico; si svolge contemporaneamente acido cianidrico, si libera solfo, ed insieme col nitrosolfuro passano in soluzione forti quantità di ferrocianuro sodico. Filtrando si ha quindi una parte solubile (nitrosolfuro e ferrocianuro sodici), ed una parte insolubile (zolfo e composti cianurati complessi del ferro).

Parte solubile. — Dalla soluzione acquosa venne completamente asportato il ferronitrosolfuro mediante ripetute estrazioni con etere. La soluzione eterea del nitrosolfuro, evaporata nel vuoto, fornì bellissimi cristalli aghiformi, che, ricristallizzati sciogliendoli in poca acqua, possedevano la composizione $[Fe_4(NO)_7S_3]Na, 2H^2O$ del ferronitrosolfuro, come risulta dalle seguenti analisi:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$Fe_4(NO)_7S_3Na, 2H_2O$
F	37,84	—	—	38
Na	4,30	—	—	3,91
S	—	13,93	—	14,54
N	—	—	16,17	16,67

Con ciò rimane confermato che il ferronitrosolfuro ottenuto dal nitroprussiato per opera dell'acido solfidrico, è realmente del tipo comune degli eptanitrosolfuri, scoperti da Roussin, e da Pawel interpetrati per la prima volta secondo la formula oggi accettata.

Nella soluzione acquosa, esaurita con etere, rimane disciolto il ferrocianuro sodico, della cui presenza non fanno cenno nè Roussin, nè Pawel.

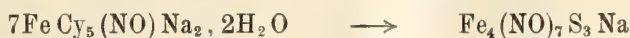
Precisati pèr tal modo in linea qualitativa i componenti della parte solubile in acqua, ho voluto indagare in quali proporzioni essi si formassero in rapporto all'originario nitroprussiato. Partendo da varie quantità pesate di nitroprussiato $[FeCy_5(NO)]Na_2, 2H_2O$, polverizzato e seccato su cloruro di calcio, ho ripetuto, come sopra, il processo di riduzione per mezzo del gas solfidrico. La soluzione eterea del ferronitrosolfuro veniva evaporata all'aria e poi nel vuoto in capsula tarata, fino a costanza di peso. La soluzione acquosa, dopo l'esaurimento con etere, per evaporazione era ridotta a piccolo volume e quindi filtrata e portata a secco su bagno maria, in piccola capsula tarata; seccata quindi in stufa a 100°-105° fino a costanza di peso: in tal modo si pesava il ferrocianuro anidro.

Da 100 parti di nitroprussiato $FeCy_5(NO)Na_2, 2H_2O$, in soluzione al 10 %, si ottennero:

	Nitrosolfuro	*Ferrocianuro*
I	14,11	41,72
II	14,01	41,65
III	12,34	43,63
IV	13,35	42,31

Come media si ha che da 100 parti di nitroprussiato si ottengono 13,45 parti di nitrosolfuro $Fe_4(NO)_7S_3Na$, e 42,3 parti di ferrocianuro $FeCy_6Na_4$.

In riguardo alla formazione del nitrosolfuro, se tutto l'azoto che trovasi nel nitroprussiato sotto forma di molecola satura (NO) passasse a formare il nitrosolfuro, si sarebbe dovuto avere il rapporto

$$7FeCy_5(NO)Na_2, 2H_2O \longrightarrow Fe_4(NO)_7S_3Na$$

cioè, da 100 parti di nitroprussiato circa 25 parti di nitrosolfuro, mentre sperimentalmente si ha presso a poco la metà di questo valore. Parte dello azoto sfugge quindi, o come protossido di azoto, o come azoto, giacchè nei prodotti della riduzione non si riscontra ammoniaca.

Circa la formazione del ferrocianuro sodico, come ho detto, 100 parti di nitroprusssiato $FeCy_5(NO)Na_2, 2H_2O$ dànno 42,3 parti di $FeCy_6Na_4$, il che è vicinissimo al rapporto di 5 molecole di nitroprussiato per 2 molecole di ferrocianuro: rapporto diverso da quello da me trovato, come sopra è detto, per cui da 6 molecole di ferricianuro $FeCy_6K_3$ si ottengono invece 4 molecole di ferrocianuro $FeCy_6K_4$. Basta questo solo dato per ben comprendere come la riduzione del ferricianuro per opera dell'idrogeno solforato proceda in modo fondamentalmente diverso da quella del nitroprussiato.

Parte insolubile. — La sostanza insolubile bianco-giallognola, appena raccolta su filtro ed in contatto coll'aria, assume un colore azzurro che va facendosi sempre più intenso. Venne ben lavata su filtro, prima con acqua lievemente solfidrica, poi con alcool ed etere; estratta quindi in Soxhlet con solfuro di carbonio, fu seccata nel vuoto su acido solforico. La quantità che di tale sostanza si forma, è notevole: per ripetute prove da me eseguite, ho trovato che, per 100 parti di nitroprussiato $FeCy_5(NO)Na_2, 2H_2O$, ne prendono origine circa 33 parti (media 33,15). All'analisi qualitativa mostrò contenere Fe, Na, CN, ed H_2O. Trattata con acido cloridrico concentrato, a debole calore, se ne asporta in soluzione una sostanza verde che può riprecipitarsi con acqua, nel mentre rimane indisciolta una sostanza polverosa bleu. Molto probabilmente, essa è perciò formata da un miscuglio di due diversi composti, l'uno bleu, l'altro verde. Pawel (loc. cit.) ha creduto infatti che questa sostanza insolubile sia formata da una miscela di verde di Ber-

lino e bleu di Berlino, senza accennare però al modo con cui è riuscito a separare tra loro queste due sostanze. Ad onta di ripetuti tentativi, non sono riuscito a trovare, oltre l'acido cloridrico concentrato alcun altro mezzo atto a produrre una conveniente separazione nella suddetta sostanza. Non ho perciò ritenuto opportuno di operare con acido cloridrico concentrato, il quale, più che una separazione d'indole fisica, può produrre, nel caso in questione, una profonda alterazione della sostanza originaria. Dato che nessuna prova rigorosa sta a dimostrare che essa sia una miscela, ho perciò senz'altro analizzato la sostanza complessa quale si ottiene dal processo di riduzione, allo scopo di stabilire almeno i rapporti che esistono tra i suoi componenti. Ho ottenuto i seguenti risultati analitici:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Fe	31,99	32,05	32,39	—	—	—	—	—
Na	7,80	7,95	7,59	—	—	—	—	—
N	—	—	—	25,68	25,73	25,38	—	—
H_2O	—	—	—	—	—	—	12,79	13,17

L'acqua venne determinata riscaldando (entro canna di vetro) la sostanza mescolata con ossido di piombo e raccogliendola in tubi a cloruro di calcio.

Dai risultati analitici ora riportati, i quali, come vedesi, mostrano una notevole concordanza, si desumono i seguenti rapporti atomici e molecolari:

$$5\,Fe : 16(CN) : 3\,Na : 6\,H_2O\,.$$

Mi riserbo ulteriori indagini intorno a questo prodotto complesso che si forma in così notevole quantità per l'azione dell'acido solfidrico sovra il nitroprussiato. Vedesi, in ogni modo, come questa riduzione proceda in maniera molto più complessa di quella che si ha col prussiato rosso, in cui, quale sostanza insolubile, si forma soltanto il ferrocianuro ferroso-potassico $[Fe(CN)_5]FeK_2$.

La presenza di un solo gruppo (NO) nel complesso dei prussiati porta perciò a modificazioni molto profonde nella maniera di comportarsi di questi sali. Dai dati finora raccolti non è possibile stabilire l'equazione che rappresenta in maniera completa la demolizione del nitroprussiato per opera dell'acido solfidrico; ma da essi risulta assodato: 1°) che in tale reazione si formano considerevoli quantità (più del 40 %) di ferrocianuro alcalino, in analogia con quello che avviene riducendo in identiche condizioni il prussiato rosso, la qual cosa era sfuggita completamente ai precedenti sperimentatori Roussin e Pawel; 2°) che non tutto l'azoto contenuto nel nitroprussiato si trasporta nella formazione del ferronitrosolfuro, ma anzi ne sfugge una considerevole quantità (circa la metà), in maniera non ancora precisata (N_2O od N_2).

Occorrono, naturalmente, ulteriori ricerche in proposito, dirette specialmente a studiare i prodotti gassosi che si svolgono, ricerche che ho in corso e sulle quali presto tornerò a riferire, considerato che, più che stabilire la molto complicata equazione generale del processo, importa di precisare il bilancio esatto dell'azoto contenuto sotto forma di (NO) nell'originario nitroprussiato, e che solo parzialmente partecipa alla formazione del nitrosolfuro.

Agronomia. — *Sull'emendamento di un terreno agrario presso Roma.* Nota di G. DE ANGELIS D'OSSAT, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Botanica. — *Ricerche embriologiche su alcune « Dianthaceae ».* Nota della signorina dott. ROSA PEROTTI, presentata dal Socio R. PIROTTA.

" Mi sono occupata dello sviluppo del sacco embrionale e dell'embrione di alcune *Dianthaceae* spontanee. Due di esse appartengono alla tribù delle ALSINOIDEAE: *Stellaria media* Cir. e *Cerastium glomeratum* Thuill.; le altre alla tribù delle SILENOIDEAE: *Lychnis dioica* L., e *Silene Cucubalus* Vib. *(Lychnideae)*, *Tunica prolifera* Scop. e *Gypsophila Saxifraga* L. *(Diantheae)*. Esaminai anche il sospensore di *Saponaria officinalis* L. per constatare se la sua struttura corrispondesse a quella del sospensore delle due Diantee sopraricordate.

Debbo premettere all'esposizione dei risultati delle mie ricerche alcune notizie bibliografiche, le quali hanno uno stretto legame con essi.

L. S. Gibbs, in base a ricerche eseguite sullo sviluppo e la struttura del seme di numerose Alsinoidee [1], fra le quali figurano la *Stellaria media* Cir. e il *Cerastium glomeratum* Thuill., ritiene di poter affermare che nelle specie da lei studiate la cellula madre sia sempre sottoepidermica e dia origine direttamente al sacco embrionale, comportandosi così come in alcune Gigliacee ed in altre piante. Rileva inoltre nella sottotribù delle *Alsineae* la presenza di un sospensore caratteristico (che già molti anni or sono richiamava l'attenzione di studiosi), filamentoso, fornito di una voluminosissima

[1] L. S. Gibbs, *Notes on the development and structure of the seed in the « Alsinoideae ».* Annals of Botany, vol. XXI, 1907.

cellula basale, che si può supporre abbia qualche importanza nell'assorbimento di materiali nutritizî per l'embrione sul principio del suo sviluppo.

Un'altra particolarità interessante, dal mio punto di vista, è quella osservata da M. T. Cook in *Agrostemma Githago* L. [1] e riferentesi alla esistenza, nel medesimo ovulo, di due, o tre (raramente una) cellule archesporiali ipodermiche, una sola delle quali dà però origine alle megaspore, mentre le altre degenerano.

Le ricerche fatte mi condussero ad alcune conclusioni, che mi sembrano non prive d'interesse ed alle quali io accennerò qui brevemente, riserbandomi di riportarle con maggiori dettagli in un prossimo lavoro, che verrà pubblicato negli *Annali di botanica* del prof. Pirotta, dove saranno pure riprodotti alcuni disegni e fotomicrogrammi.

A) Un primo fatto riguarda l'origine del sacco embrionale. Dalle mie ricerche risultò che:

1°. La cellula madre, contrariamente all'opinione della Gibbs, non è direttamente sottoepidermica in *Stellaria media*, nella quale invece la cellula archesporiale sottoepidermica si divide tangenzialmente in due cellule, l'esterna delle quali, per divisione normale alla precedente, produce due nuove cellule più piccole, mentre l'interna diventa cellula madre.

2°. In *Cerastium glomeratum* la cellula madre è, in realtà, ipodermica.

3°. Nelle due Alsinee sopracitate, nelle quali la Gibbs ritiene si abbia soppressione della tetradogenesi, si verifica tale processo: infatti la cellula madre, anzichè trasformarsi direttamente in sacco embrionale, produce una pila di quattro o anche tre megaspore, la più profonda delle quali è la megaspora fertile.

4°. In *Lychnis dioica*, *Silene cucubalus*, *Tunica prolifera*, *Gypsophila Saxifraga*, si ha, come in *Stellaria media*, una cellula madre non ipodermica, da cui provengono, in seguito a due o tre divisioni trasversali, le megaspore.

B) Un secondo fatto è in relazione con quello rilevato dal Cook in *Agrostemma Githago*, e si riferisce alla possibilità dell'esistenza di più cellule madri ed anche di più sacchi embrionali in una sola nucella. A questo riguardo dirò che:

1°. In *Stellaria media*, *Lychnis dioica*, *Silene Cucubalus*, *Cerastium glomeratum*, la cellula archesporiale sottoepidermica non si differenzia per aspetto — e, di frequente, anche per dimensioni — dalle cellule circostanti. Non posso dire come si comportino a questo riguardo *Tunica prolifera* e *Gypsophila Saxifraga*, non essendomi accaduto per esse di sezionare abbozzi ovulari giovanissimi.

[1] M. T. Cook, *The development of the embryo-sac and embryo of «Agrostemma Githago»*. The Ohio Naturalist, vol. III, n. 4, an. 1903.

2°. In *Cerastium glomeratum* la cellula ipodermica assile, in *Stellaria media* e *Lychnis dioica* la cellula interna delle due provenienti da essa prende di solito prestissimo il sopravvento sulle contigue, dalle quali si differenzia non solo per dimensioni, ma anche per aspetto.

3°. In casi veramente eccezionali accade che in ovuli di *Stellaria media* più cellule s'ingrandiscano e acquistino un aspetto caratteristico, simile a quello delle cellule madri. Non vidi però mai, in questa specie, più di una cellula entrare in sinapsi.

4°. In *Silene Cucubalus*, di frequente, più cellule (fino a sei) della serie interna, fra le due prodottesi in seguito a segmentazione delle sottoepidermiche, raggiungono dimensioni di parecchio superiori a quelle delle cellule circostanti: tuttavia, solo il nucleo di una, o, due, o al massimo, tre, passa per lo stadio di sinapsi.

5°. Di rado negli ovuli di alcuni ovarii, di frequente in quelli di altri, si producono due o, per vera eccezione, tre tetradi, la cellula inferiore di ciascuna delle quali, in alcuni casi, germina. Per lo più i sacchi, che in tal modo si producono in una medesima nucella, non si trovano nello stesso grado di sviluppo, e di frequente palesano segni di degenerazione.

6°. I fatti che ho esposti, ai quali va unito quello descritto dal Cook per l'*Agrostemma Githago*, potrebbero nel loro insieme indurci alla supposizione, che i progenitori delle Diantacee abbiano avuto un archesporio pluricellulare.

C) Mi resta ora da esporre un terzo ed ultimo fatto, riferentesi in particolare al sospensore di *Stellaria media.*

1°. Il sospensore in *Stellaria media*, *Cerastium glomeratum*, *Lychnis dioica* e *Silene Cucubalus*, è costituito da un'enorme cellula basale e da una pila di piccole cellule. In *Tunica prolifera*, *Gypsophila Saxifraga* e *Saponaria officinalis*, anche la cellula vicina s'ingrandisce considerevolmente, e le piccole cellule sono in numero minore: struttura analoga ha il sospensore di tre altre *Diantheae*, che appartengono al genere *Dianthus* (*D. barbatus* L., *D. plumarius* L., *D. Caryophyllus* L.), secondo i dati del Tulasne [1].

2°. Nella cellula basale del sospensore di *Stellaria media*, oltre ad un enorme vacuolo che si produce sempre nella sua parte superiore (e, questo, anche nelle altre specie studiate da me o dalla Gibbs), appaiono, quando l'embrione è ancora giovanissimo, dei piccoli vacuoli, assai numerosi, nei quali cominciano ben presto a formarsi grani di materiali di riserva azotati, che dànno le reazioni degli albuminoidi, e, fra queste, specialmente la xantoproteica. Essi sono costituiti, a completo sviluppo, da una parte

[1] Tulasne, *Nouvelles études d'embryogénie végétale*. Ann. scienc. natur., vol. IV, serie 4ª, an. 1855.

mediana, di forma un po' angolosa, che si colora con verde d'iodio o con safranina e che io interpreterei come un cristalloide, e da una periferica, la quale assorbe l'orange *g*. Questi grani, in base alla loro natura chimica, alla loro struttura, al loro comportamento sotto l'azione dei reattivi coloranti, ed al loro modo di produzione, si possono considerare come grani d'aleurona. Un fatto simile fu descritto dal Buscalioni [1] nel sospensore di *Phaseolus multiflorus*.

3°. Il sospensore, soprattutto per mezzo della sua cellula basale, ha perciò, in *Stellaria media*, non solo l'ufficio di assorbire materiale nutritizio per l'embrione, ma anche quello di funzionare come un vero e proprio magazzino di riserva di materiali azotati con struttura di grani d'aleurona, i quali sono ben presto assorbiti dall'embrione insieme con l'organo in cui si sono prodotti.

Patologia vegetale. — *Ancora sull'inquinamento del terreno con sostanze nocive prodotte da funghi parassiti delle piante.* Nota di E. Pantanelli, presentata dal Socio G. Cuboni.

Esperienze analoghe a quelle fatte con le culture pure di *Sclerotinia Libertiana*, di cui si parlò nella precedente Nota, furono eseguite nel 1912 adoperando culture di *Fusarium incarnatum*. Questo fungillo era stato isolato da piante di medica gravemente deperite, tolte da un medicajo affetto da « stanchezza ». La regione del colletto di queste piante, che all'esterno non mostravano alcuna traccia di parassiti, era invasa dal micelio di questo fungo, come accade per i piselli ed altre leguminose affette da *Fusarium vasinfectum* (malattia di S. Giovanni).

Il *F. incarnatum* fu coltivato sopra una gelatina nutritizia eguale a quella già adoperata per la *Scl. Libertiana*, solo che invece di estratto di fava fu adoperato estratto di regione del colletto di erba medica. Tale gelatina viene totalmente liquefatta dal *F. incarnatum* in circa due mesi a temperatura della stanza (15-20° C.). Il substrato liquefatto è allora del tutto simile a quello di *Scl. Libertiana*, ma molto più alcalino (fino a 15 cc. di H_2SO_4 $^1/_{10}$ norm. per 100 cc.) e puzza fortemente di amine. Anche il succo miceliare è nettamente alcalino. Per uccidere i conidii e le clamidospore, questo succo fu tenuto in autolisi con cloroformio per 5 giorni, e si dovette poi allontanare il cloroformio su bagnomaria a 40°. I semi germinavano su carta bibula. Riporto alcune prove fra le meglio riuscite:

[1] Luigi Buscalioni, *Contribuzione allo studio della membrana cellulare*. Malpighia, anno VI, vol. VI, 1892

	Lupinella Sem.	Lupinella Germ.	Trifoglio Sem.	Trifoglio Germ.	Medica Sem.	Medica Germ.	Ginestrino Sem.	Ginestrino Germ.
A. Controllo	100	85	200	149	200	138	250	166
B. Succo miceliare (alcalino), crudo	"	75	"	0	—	—	—	—
C. Succo miceliare neutralizzato, crudo	"	80	"	99	"	113	"	42
D. Succo miceliare neutralizzato, riscaldato	"	78	"	108	"	105	"	46
E. Estratto del residuo miceliare [1], neutr., crudo	"	66	"	45	—	—	—	—
F. Liquido culturale neutralizzato, crudo	"	66	"	60	"	46	"	34
G. Liquido culturale neutralizzato, riscaldato	"	57	"	73	"	70	"	32

Il succo miceliare naturale, alcalino, fu esiziale al trifoglio, mentre la lupinella (*Onobrychis sativa*) ne soffrì poco; con la neutralizzazione perdette molto della sua tossicità. Il riscaldamento lo rese anche meno nocivo per il trifoglio, mentre la medica tollerava meglio il succo crudo (cf. esp. preced.); per il ginestrino e la lupinella aveva la medesima tossicità prima e dopo il riscaldamento. La polpa residuale conteneva ancora materie nocive, che furono estratte dall'ammoniaca diluita. Infine il liquido culturale aveva un potere tossico molto più elevato del succo miceliare; il riscaldamento lo diminuì leggermente per il trifoglio e la medica, lo aumentò per la lupinella.

Esperienze analoghe furono fatte con semi fatti germinare in pozzolana sterile, di lupinella, ceci, trifoglio e medica; i resultati furono sempre concordi quanto alla tossicità relativa dei preparati.

Nel corso di queste prove si osservarono alcuni altri fatti interessanti.

I liquidi culturali di *Fus. incarnatum* acquistano continuamente in tossicità con l'invecchiare della cultura, mentre la tossicità del micelio diminuisce continuamente. Nei primi tempi il fungo elabora anche sostanze velenose distruggibili col riscaldamento, le quali poi più tardi tendono a scomparire ed anzi le sostanze distruggibili col calore tolte alle vecchie culture (4-5 mesi) hanno piuttosto un effetto stimolante (o antitossico?) sui semi delle piante ospiti.

La mancata germinazione in presenza di questi liquidi tossici è dovuta solo in parte a soppressione della potenza germinativa; se si lavano accu-

[1] Dopo spremuto il succo, la polpa residuale del micelio fu estratta con egual peso di ammoniaca all'1 %.

ratamente i semi alla fine dell'esperienza e si pongono a germinare in altre camere sterili con acqua pura, una parte di essi germina. Questi preparati di tossici fungini hanno quindi una duplice azione sui semi delle piante ospiti, in parte agiscono come veri veleni, in quanto tolgono al plasma germinale la facoltà di crescere o addirittura l'uccidono, in parte invece si comportano come inibitori esterni della germinazione. L'analisi di queste azioni è riserbata ad ulteriori esperienze.

Si osservò ancora, che i semi immersi anche per poche ore nel liquido culturale crudo di *Fus. incarnatum* subiscono una tale alterazione, che pur lavandoli accuratamente e mettendoli in camere umide pulite (non sterili) diventano facile preda di muffe banali, pur germinando in proporzione normale. Anche questo fatto ha importanza per spiegare certi casi di attacco di piante in natura da parte di fungilli che il patologo esita a considerare come parassiti.

Infine fu tentato lo studio della natura delle sostanze nocive elaborate dal *Fus. incarnatum*, adoperando i liquidi esterni di culture di due e quattro mesi. Una parte fu precipitata con alcool al 70 % e ridisciolta in acqua fino ad $^1/_5$ del volume primitivo (*a*). Un'altra porzione fu precipitata con acqua limpida di calce, ma dette scarsissimo precipitato: scarsezza di acido ossalico. Il precipitato fu raccolto, ridisciolto in HCl diluito, fino a reazione debolmente acida, e riportato ad $^1/_5$ del volume primitivo (*b*). Una terza porzione fu distillata in presenza di un lieve eccesso di soda caustica (ammoniaca e basi volatili), il distillato fu raccolto in H_2SO_4 $^1/_{10}$ norm., aggiunto a grado a grado in modo che il distillato rimase sempre leggermente acido, e fu riportato al volume primitivo (*c*). Il residuo della distillazione (veleni fissi) fu riportato al volume primitivo (*d*).

Infine la maggior porzione fu manipolata secondo il classico metodo di Brieger (1885), ossia fu leggermente acidificata con HCl e concentrata su b. m. fino a consistenza sciropposa, indi estratta con alcool assoluto, in cui si sciolse quasi completamente. Scacciato l'alcool, il residuo fu ridisciolto in acqua fino al volume primitivo (*e*). Tutti questi preparati furono fatti agire nel modo solito. Es.:

	Lupinella			Trifoglio		
	Seminati	Germinati (4 mesi)	Germinati (2 mesi)	Seminati	Germinati (4 mesi)	Germinati (2 mesi)
Controllo	100	82	82	150	100	100
a (precipitato alcoolico)	»	80	74	»	81	66
b (precipitato $Ca(OH)_2$) . . .	»	59	36	»	67	49
c (distillato)	»	5	68	»	0	56
d (residuo d. distillazione) . .	»	0	32	»	0	29
e (basi salificate)	»	0	1	»	0	2

Le sostanze velenose precipitate con l'alcool (vere tossine di natura albuminale o nucleoproteica) compaiono nel liquido culturale (forse sono in parte prodotti della fluidificazione della gelatina), ma diminuiscono con l'età della cultura e lo stesso avviene per gli acidi (essenzialmente acido ossalico) precipitabili con acqua di calce. Invece aumentano i veleni volatili, specialmente quelli di natura aminica, ed anche i veleni fissi. Con l'invecchiamento della cultura pare invece che la massa principale di questi veleni sia costituita da basi azotate, che formano cloridrati solubilissimi.

Siccome l'accumulo di questi composti avviene dopo la morte del micelio, essi debbono la loro origine a scomposizioni enzimatiche postmortali, le quali pare che tendano a dare basi sempre più velenose di quelle che aveva

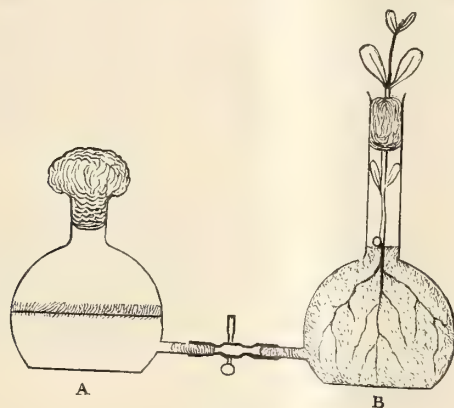



Fig. 1.

emesso il fungo in vita. D'altra parte con la morte di questo scompaiono le materie nocive di natura complessa e si potrebbe ritenere che le basi velenose accumulatesi nel substrato fossero in parte preformate nelle molecole del composto proteico tossico e che se ne liberino poi lentamente per idrolisi.

Sono tutte questioni che meritano di essere studiate con precisione; un vasto campo si apre qui anche per la chimica descrittiva [1].

Resta intanto provato, che anche *il Fus. incarnatum elabora composti tossici di varia natura, fra cui in ultima analisi predominano basi azotate volatili e fisse, le quali impediscono la germinazione dei semi e offendono le radici di varie leguminose.*

Restava a sapersi, se questi funghi producono effetti simili anche lasciando che i loro prodotti diffondano naturalmente nel terreno. A questo scopo servirono due dispositivi. Il primo metodo, come indica la figura 1,

[1] Talune ricerche a questo proposito si debbono a Zellner, Anz. Wien. Akad., 1911; cfr. anche la ricca letteratura sui veleni dell'*Asp. fumigatus*, delle muffe del mais guasto, della segala cornuta, del *Lolium temulentum*, etc.

consiste nel mettere in comunicazione la gelatina culturale del fungo (pallone *A*), dopo la fluidificazione, con la sabbia (pozzolana) sterile in cui è allevata la pianta (pallone *B*). Siccome il micelio sta in superficie, non vi è pericolo che passino conidii del fungo da *A* in *B*, tanto più che i tubuli di congiunzione (*a* e *b*) sono ostruiti da ovatta. L'esperienza ha mostrato che dopo avere aperta la comunicazione solamente i componenti del substrato liquefatto di *A* diffondono in *B*, producendo rapidamente la morte della pianta. Ciò è stato osservato con *Fusarium niveum* su cocomero, *Sclerotinia Libertiana* su fava, *Fusarium incarnatum* su lupinella.

Il metodo è elegante, ma ingombrante e assai lungo. Il secondo metodo più semplice, ma più esposto ad inquinamenti, consiste nel seppellire una cultura del fungo su agar, entro grandi scatole Koch, con uno strato di 2 cm. di terra umida sterilizzata. Alcune scatole si pastorizzano poi in toto tenendole per 3 ore entro una stufa ad acqua a 50°. Occorre assicurarsi con l'esame microscopico se il micelio, conidii e clamidospore del fungo sono morti (*c*). Altre scatole non si pastorizzano (*b*); infine altre ancora portano solamente agar sterile e terra sterile (*a*). In tutte si gettano semi preparati nel solito modo. Es.

	Lupinella		Trifoglio	
	Seminate	Sviluppate	Seminate	Sviluppate
a) Controllo	100	82	250	248
b) *Fus. incarn.* vivente nel sottosuolo	»	2	»	31
c) » » pastorizzato » »	»	9	»	22

Le radici delle piante seminate nel terreno infetto da *Fusarium* vivente erano amputate a 1 o 2 mm. dal seme e le piante ancora vive resistevano grazie alla produzione di radici avventizie dal fusto. Invece nelle culture con *Fusarium* pastorizzato le radici erano arrestate nello sviluppo ed imbrunite alla punta, ma non amputate e mancava la produzione di radici avventizie.

L'esame del materiale fissato in liquido di Carnoy mostrò la presenza di ife fungine nella superficie di amputazione delle radici delle prime piantine, ma nelle scatole pastorizzate non si trovò traccia d'infezione e i tentativi di isolamento del *Fusarium* dalla terra e dall'agar sottostante non dettero resultato.

I resultati di questo metodo collimano con quelli delle culture accoppiate, per cui emerge già da queste prime esperienze che *dal micelio di questi funghi o dal loro substrato*, che in condizioni naturali sarebbe la parte di pianta attaccata, *si possono spargere per la terra circostante sostanze nocive che arrestano l'accrescimento delle radici o addirittura la germinazione dei semi di piante similari.*

Biologia. — *Sulla modificabilità delle abnormi costanti energenetiche in biologia (pressione osmotica e reazione attuale del siero).* Nota del prof. M. Segale, presentata dal Socio B. Grassi.

Fisiologia. — *Contributo a lo studio della genesi della fatica.* Nota di Gaetano Viale, presentata dal Socio P. Foà.

Le precedenti Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Fisica terrestre. — *Le indicazioni del sismografo all' U. C. di Meteorologia e Geodinamica al Collegio Romano in relazione con un disastro edilizio in Roma.* Nota di G. Agamennone, presentata dal Socio E. Millosevich.

Nella seduta del 4 gennaio 1891 il compianto prof. P. Tacchini ebbe a comunicare all'Accademia la ripercussione sopra un sismografo, da me installato per esperienze nella torretta del Collegio Romano, dell'esplosione simultanea d'una quindicina di mine nell'alveo del Tevere nei pressi di Ponte Sisto, e perciò ad una distanza di un buon chilometro dallo strumento (1). E nella seduta del 10 maggio successivo non mancò dal riferire altresì sul comportamento di altri apparati sismici, a me affidati, in occasione del tremendo scoppio della polveriera di Vigna Pia, ad una distanza di ben 4 km. dal Collegio Romano (2).

Credo ugualmente interessante di far ora conoscere gli effetti prodotti dal crollo d'un grosso muro sopra un modesto sismografo, in azione fin dall'agosto 1909 nell'atrio dell' Ufficio Centrale di Meteorologia e Geodinamica e sotto la mia alta sorveglianza, quello stesso strumento che registrò con

(1) P. Tacchini, *Sulla sensibilità di cui possono essere suscettibili i sismometrografi.*
(2) P. Tacchini, *Sulle indicazioni dei barografi e dei sismografi in occasione dello scoppio della polveriera presso Roma.*

ampie tracce la scossa di Roma del 31 agosto 1909 e quella dei colli Laziali del 10 aprile 1911 ([1]).

Il disastro edilizio avvenne la mattina dell'8 gennaio 1913 in via del Tritone presso il crocevia con via Due Macelli, e precisamente in un'area fabbricabile tra via del Tritone e via Francesco Crispi (già via s. Giuseppe a Capo le Case). A causa d'un notevolissimo dislivello nel terreno, era stato costruito un grande muraglione, destinato a doppio uso, e cioè a sostenere il terrapieno posteriore ed a costituire il muro d'un nuovo palazzo da erigersi nell'area predetta. Questo muraglione aveva una lunghezza d'una sessantina di metri ed un'altezza di ben 20 metri; il suo spessore, d'un paio di metri alle fondamenta, andava diminuendo fino alla sommità. Ammesso uno spessore medio di quasi m. 1,25 e supposta una densità media uguale a 2, il peso totale del muraglione sarebbe stato dunque di 3000 tonnellate! Poichè il disastro avvenne quando ancora era notte, e per di più non fu presenziato da persona alcuna, è difficile poter descrivere le modalità con le quali si svolse; è però verosimile, data la solidità del muraglione costruito a regola d'arte e senza economia, che il medesimo siasi abbattuto tutto di un pezzo e che nel rovesciamento abbia urtato, con la sua estremità, la parte posteriore d'una casa in via del Tritone, provocando il crollo immediato di tre piani di abitazione di faccia al muraglione. Secondo alcune voci, che vorrebbero escludere l'urto diretto, il tonfo stesso delle 3000 tonnellate di materiale avrebbe prodotto un siffatto scuotimento nel suolo da provocare il crollo della vicina casa; ma, data appunto la piccola distanza tra la medesima ed il muraglione e la notevole altezza di questo, è probabile che l'urto diretto sia stato la causa prima dell'immane disastro, nel quale perdettero la vita una dozzina di persone e ne rimasero ferite varie altre più o meno gravemente. Da informazioni da me assunte, il materiale appartenente alla casa crollata sarebbe stato ben poca cosa in confronto di quello spettante al muraglione, forse poco più d'un centinaio di tonnellate, tenuto conto del piccolissimo spessore dei muri.

Tanto le case che sorgono sull'ultimo tratto di via Due Macelli, quanto quelle che si trovano sulle salienti vie di Francesco Crispi e di Capo le Case, tremarono dalle fondamenta all'istante del terribile tonfo, ed un rombo formidabile, sinistro e prolungato fu udito dagli abitanti di quei paraggi, de' quali alcuni pensarono, lì per lì, al terremoto, ed altri ad uno scoppio. Negli edificî circostanti non mancò qualche crepa ai muri e si rovesciarono dei soprammobili, come per una vera e forte scossa sismica.

Da una minuziosa inchiesta da me eseguita nel pomeriggio dello stesso giorno e l'indomani mattina, entro un raggio per lo meno di mezzo chilo-

([1]) G. Agamennone, *Il terremoto Laziale del 10 aprile 1911* (Rend. della R. Accademia dei Lincei, seduta del 4 febbraio 1912.

metro, mi è risultato che lo scuotimento del suolo, sotto forma di vibrazione, o di sussulto o di ondulazione a seconda dei casi, fu sentito verso ENE in quasi tutte le case che circondano piazza Barberini e perfino all'*Hôtel Bristol*, al Convento de' Cappuccini in via Veneto, e pare anche in una casa in via S. Basilio, a circa 360 metri di distanza; verso E in qualche casa in via Quattro Fontane presso l'imboccatura in piazza Barberini; verso SW fino a piazza Trevi (Palazzo Castellani) a circa 300 metri; verso W in via di S. Andrea delle Fratte e fino a via del Pozzetto a circa 280 metri; verso NW in via Due Macelli fino a quasi 250 metri verso piazza di Spagna, dove sembra che nulla sia stato avvertito; e finalmente verso NNW fino all'estremità di via Gregoriana (m. 350) verso Trinità de' Monti, ed in quasi tutte le case di via Sistina. Senza escludere la possibilità che qualche persona, in eccezionali condizioni di quiete e dimorante in piani elevati, abbia potuto percepire una qualche lievissima ondulazione ad una distanza alquanto più notevole di quelle sopra riportate, non si andrà molto lungi dal vero ritenendo che l'estremo limite di ripercussione del crollo sia costituito da una circonferenza di circa 350 metri di raggio; sicchè l'area totale, posta in maggiore o minore scuotimento, si può calcolare a quasi 400,000 m², ossia quaranta ettari.

***

A quasi 700 metri dal luogo del disastro funzionava il sismografo del Collegio Romano, e perciò ad una distanza quasi doppia del limite estremo a cui i sensi dell'uomo avvertirono la debole ripercussione del crollo; e tuttavia non mancò dal registrare distintamente, sebbene con lievissime tracce, il passaggio delle onde prodotte nel suolo. Ecco il risultato dell'analisi da me stesso eseguita sul sismogramma di questo piccolo *pseudo-terremoto* e che io rendo di pubblica ragione, col permesso cortese del chiarissimo prof. L. Palazzo, direttore dell'Ufficio Centrale di Meteorologia e Geodinamica, al quale appartiene il sismografo.

Sopra entrambe le componenti l'inizio della perturbazione ha cominciato concordemente a $4^h\,25^m\,14^s \pm 2^s$ con onde evanescenti di c. 1^s di periodo, a cui ben presto si sovrappongono altre più rapide ($0^s,3$ c). Sulla NE ha luogo già un primo massimo d'appena $0^{mm},1$ intorno $4^h\,25^m\,16^s$, seguìto da altro consimile a $4^h\,25^m\,17^s$. Quasi subito dopo, il tracciato torna evanescente dapprima con le onde rapidissime, poi con quelle di c. 1^s di periodo le quali sono visibili a grande stento fin verso $4^h\,25^m\,37^s$.

Sulla NW il massimo ($0^{mm},15$ c.) avviene a $4^h\,25^m\,17^s$ dopo il quale il movimento decresce piuttosto rapidamente con onde di c. $0^s,6$ di periodo, poi lentamente con onde di 1^s c. di periodo, le quali svaniscono insensibilmente pure verso $4^h\,25^m\,37^s$.

Dai predetti dati possiamo concludere quanto segue:

1°. Il movimento effettivo del suolo dev'essere stato realmente assai piccolo, tenuto conto dell'amplificazione del sismografo la quale è d'una trentina di volte. Infatti, l'ampiezza massima in direzione NE sarebbe stata di $0^{mm},1$ c. : $30 = 0^{mm},003$ c., cioè nella direzione stessa da cui provenne il movimento, e di $0^{mm},15$ c. : $30 = 0^{mm},005$ c. in direzione NW, vale a dire in senso trasversale; però m'affretto a dire che la differenza potrebbe anche essere imputabile a qualche lieve divario nella sensibilità dei due *pendoli orizzontali*, onde è costituito il sismografo (1). Se quest'ampiezza, da 3 a 5 *micron* soltanto, è stata trovata per una distanza di quasi 700 m. dall'origine della perturbazione, certamente se ne sarà avuta una alquanto meno insignificante alla distanza di 350 m., che abbiam visto determinare il limite estremo per la sensibilità dell'uomo, il quale costituisce uno dei più delicati sismoscopî, sovratutto in particolari condizioni di quiete e di animo. È bene tuttavia tener presente che il sismografo funzionava al pianterreno, mentre le persone più lontane che hanno avvertita la eco del crollo, si sono trovate in generale in piani molto elevati, nei quali naturalmente il movimento del suolo è riuscito per tal fatto amplificato (2).

2°. La fase massima s'è avuta nello strumento soltanto $2\text{-}3^s$ dopo l'inizio, e questo prova che la causa del disturbo è stata appunto assai vicina, e ciò in accordo con quanto avviene nelle vere scosse d'origine quasi locale. Sarebbe difficile tuttavia voler giudicare, dalla posizione dei massimi sulle due componenti, la successione degli scuotimenti impressi separatamente al suolo dal rovesciamento del muraglione e dal crollo della vicina casa. Evidentemente quest'ultimo dev'essere stato posteriore, sebbene di pochi istanti, alla caduta del muraglione e ciò tanto nell'ipotesi che la casa sia stata effettivamente urtata dal medesimo, quanto nel caso che abbia rovinato in seguito al terribile tonfo prodotto dal muraglione stesso. Ma, tenuto conto del poco materiale crollato della casa, in confronto di quello del muraglione,

(1) Questo modo di vedere parrebbe confermato dal fatto che tra i due massimi, notati sulla componente NE, s'è verificata una deviazione permanente di quasi $0^{mm},3$ nella posizione di riposo della pennina, ciò che starebbe ad attestare un attrito alquanto più notevole per la medesima.

(2) Il chiarissimo prof I. Galli in un breve articolo nel diario romano «Il Giornale d'Italia» del 10 gennaio, comunicò che per effetto del crollo non solo vibrarono le finestre del suo appartamento quasi a livello del suolo in *Via Conte Rosso*, a circa km $2\,^1/_2$ dal luogo del disastro, ma cadde una grossa canna, carica di biancheria, disposta orizzontalmente ed appoggiata alle sue due estremità a sostegni abbastanza solidi. Tenuto però conto del fatto che già a soli 350 m. di distanza la ripercussione del crollo passò inosservata alle persone, stando almeno ai risultati della mia inchiesta, e che il sismografo a soli 700 metri accusò un movimento effettivo del suolo di pochi *micron*, io inclino a credere che si tratti d'una semplice coincidenza fortuita, tanto più che da schiarimenti verbali avuti dal prof. Galli, è risultato che non si potè rilevare, con la dovuta esattezza, l'ora in cui fu sentito il preteso contraccolpo in *Via Conte Rosso*.

mi sembra arduo il voler riconoscere sul sismogramma l'effetto separato del solo crollo dell'edificio.

3°. Il periodo delle onde registrate è stato assai rapido, e perfino di $^1/_3$ di secondo, specie durante la fase massima. Il caso ha voluto che sulla stessa zona di carta sia stata registrata, verso le $8^h\ ^3/_4$ dello stesso giorno, una microscopica perturbazione provocata senza dubbio dal passaggio d'un carro pesante, e costituita da onde di $^1/_2$ secondo circa di periodo. Da ciò si vede come la differenza nel periodo oscillatorio delle onde non sia troppo diversa per le due specie di scuotimento. Per le vere scosse sismiche d'origine vicina, registrate dal nostro sismografo, il periodo è generalmente di 1^s e raramente scende al disotto di questo valore, a meno che non si tratti di scosse abbastanza forti locali o vicinissime, come quella di Roma del 31 agosto 1909 e l'altra dei Colli Laziali del 10 aprile 1911, per le quali appunto s'ebbero anche periodi rapidissimi, paragonabili a quelli qui discussi.

4°. La durata della perturbazione nel sismografo è stata brevissima e cioè poco più d'una ventina di secondi, come appunto si verifica nelle scossette sismiche debolissime locali. Questa circostanza concorre ad escludere l'ipotesi che il disastro di via del Tritone possa essere stato provocato da qualche scossa di terremoto prodottasi nei numerosi focolari sismici che circondano Roma. L'esperienza ha provato che siffatte scosse hanno una durata ben più considerevole sul sismografo.

D'altra parte la notizia di qualche piccolo movimento tellurico, avvenuto circa la stessa ora del disastro, sarebbe ormai pervenuta all'Ufficio Centrale di Meteorologia e Geodinamica (1); e poi se questo movimento tellurico fosse stato capace di agire sul sismografo di Roma, non avrebbe mancato dal perturbare gli strumenti, ben più potenti, del vicino osservatorio di Rocca di Papa, da me diretto, come l'esperienza di 2 $^1/_2$ anni ha già largamente provato.

Bisogna dunque ammettere che causa unica della perturbazione registrata nel sismografo di Roma alle $4^h\ 25^m$ c. dell'8 gennaio 1913 è stato proprio il rovesciamento del pesantissimo muraglione del peso di ben 3000 tonnellate, il quale abbattutosi tutto d'un colpo sul terreno ha provocato tutto all'intorno, a guisa d'enorme maglio, un fortissimo scuotimento ed ha fatto crollare, specialmente urtandola colla sua estremità, la parte posteriore della disgraziata casa in via del Tritone. Il funzionamento del nostro sismografo, in questa dolorosa occasione, ha costituito un piccolo esperimento sismometrico il quale non manca di avere la sua importanza, soprattutto per il fatto che è stata ben nota l'origine dello scuotimento.

(1) Effettivamente, 4 $^1/_2$ ore circa prima del disastro edilizio, il sismografo di Roma aveva già dato una lievissima registrazione sismica con tutti i caratteri però d'una scossa piuttosto lontana, la quale fu pure registrata negli osservatorî di Rocca di Papa, Benevento e Moncalieri, in Italia ed in varî altri osservatorî esteri, tra i quali Amburgo.

Chimica fisiologica. — *Eliminazione del cloruro sodico mediante il sudore, nella fatica* (1). Nota di GAETANO VIALE, presentata dal Socio P. FOÀ.

La quantità di acqua che l'organismo perde durante un'ascensione in montagna è molto maggiore di quanto comunemente si creda. Ad esempio, Galeotti (2), in un giorno d'ascensione alpina, constatò un'eliminazione d'acqua di gr. 5931. Salendo dal colle d'Olen alla Capanna Regina Margherita (dislivello m. 1560), in una giornata di sole con poco vento, Kreglinger perdette in peso gr. 5800 e Cohnheim gr. 4000 (3). Le ricerche condotte al piano sul ricambio dell'acqua durante il lavoro, non avevan finora mai dato valori così elevati. Secondo Voit (4), in un giorno l'eliminazione dell'acqua è

	Nel riposo	Nel lavoro
per i reni	1212	1115
„ l'intestino . . .	110	77
„ la cute	931	1727
	2253	2959

e secondo Atwater (5), mentre nei giorni di riposo la media dell'eliminazione dell'acqua è 2653 gr, di cui 881 per la cute e i polmoni, nei giorni di lavoro la media è di 4306, di cui 2848 per la cute e i polmoni.

Come si rileva da queste cifre, e anche dalle tabelle di Galeotti e Signorelli, la massima parte dell'acqua perduta durante il lavoro si elimina per la cute (evaporazione cutanea e sudore).

Insieme con l'acqua si perde anche cloruro sodico. Cohnheim e Kreglinger constatarono il fatto, interessante, della scomparsa o dell'enorme diminuzione di cloruro sodico nelle urine emesse il giorno dopo la fatica di una lunga marcia in montagna. Già Geza de Pedor e Tibald (cit. da Lahy)

(1) Lavoro eseguito nei laboratorii scientifici « Ang. Mosso » sul monte Rosa: direttore dott. A. Aggazzotti.

(2) Galeotti e Signorelli, *Wasserbilanz im Hochgebirge*. (Bioch. Zeitschr, *41*, 268, an. 1912); *Atti dei Labor. Scient. « A. Mosso » sul monte Rosa*, vol. IV.

(3) Cohnheim u. Kreglinger, *Zur Physiologie des Wassers und des Kochsalzes* (Zeitschr. f. physiol. Chemie, *63*, 413, 1909): *Atti dei Laboratori scientifici « A. Mosso » sul Monte Rosa*, vol. III, 1912.

(4) Voit, *Die Ernährung* (Hermann's Handbuch d. Physiol., *6*, 350, a. 1881.

(5) Atwater, *Neue Versuche über Kraft und Stoffwechsel im menschlichen Körper*. Ergebnisse d. Physiol., I. Abth, 497, an. 1904.

avevan constatato che i cloruri, nel giorno seguente ad una rilevante fatica, erano molti diminuiti nella urina.

Si tratta di un fenomeno di ritenzione di cloro per deficienza funzionale dei reni, o, non piuttosto, della deficienza dell' organismo in cloro, in seguito ad una eccessiva eliminazione?

Lahy [1], fondandosi su i risultati di Geza de Pedor e Tibald, dai quali risulta che i prodotti di disassimilazione nell' urina diminuiscono durante un lavoro eccessivo, conclude per un rallentamento vitale.

Secondo me, il pensiero di una ritenzione di cloro potrebbe affacciarsi col sospetto che una prolungata fatica abbia determinato uno stato nefritico passeggero, tanto più che spesso, dopo lunghe fatiche, esiste nelle urine albumina, come han dimostrato Leube, Marcacci [(cit. da Luciani [2])], ed esistono alterazioni renali, come ha dimostrato Guerrini [3].

Ma poichè Cohnheim e Kreglinger han constatato che in seguito ad una profusa sudorazione in una marcia il succo gastrico è privo di acido cloridrico; e inoltre Cohnheim, Weber, Kreglinger, Tobler [4] han constatato che la perdita in peso, che segue ad una marcia faticosa, viene più presto compensata se la dieta è clorurata, resta provato che si tratta di una vera deficienza in cloro dell'organismo. Perchè in generale durante la marcia si suda molto e si urina poco, è quindi mediante il sudore che l'organismo si impoverisce di cloruro sodico.

Interessante sotto un duplice aspetto — e per la eliminazione dell'acqua e per quella del cloruro sodico — era però lo studio della secrezione del sudore: ricerche che mi consigliò e diresse il prof. Aggazzotti, al quale sono riconoscente.

Il metodo per raccogliere il sudore è quello consigliatomi da Aggazzotti, e che risponde perfettamente allo scopo. Tagliati dei rettangoli di carta bibula, priva di cloro, questi venivano posti su la fronte, prima lavata. Per impedire l'evaporazione, si sovrapponevano alcuni fogli di guttaperca e poi una benda di tela, che tutto avvolgeva con strette spire. I cuscinetti di carta appena tolti dalla fronte erano chiusi in pesafiltro e pesati subito dopo l'esperimento.

Dalla differenza tra il peso della carta, prima e dopo averla applicata su la fronte, si poteva dedurre la quantità, in peso, di sudore, secreta in un

[1] Lahy. *La fatigue*. Rev. Scientif., 265, 1905.

[2] Luciani, *Fisiologia dell'uomo*, II, pag. 455.

[3] Guerrini, *Sur les fines modifications de structure du rein et du foie dans la fatigue*. Arch. ital. de biol., *37*, 200, an. 1902.

[4] Cohnheim, Kreglinger, Tobler u. Weber, *Zur Physiologie des Wassers und des Kochsalzes* (Zeitschr. f. physiol. Chemie, *78*, 62, an. 1912). *Atti dei labor. scient. « A. Mosso » sul monte Rosa*, vol. IV.

tempo determinato; e poichè era esattamente conosciuta la superficie di fronte secernente, si poteva calcolare la quantità di sudore secreta dall'unità di superficie nell'unità di tempo.

La carta veniva poi accuratamente lavata con acqua calda priva di cloro, e nell'acqua di lavaggio veniva dosato il cloro, col metodo di Mohr.

Per opportunità di confronto, ho riassunto gli esperimenti in una tabella, riportando i numeri sotto un'unica norma, considerando la quantità di sudore secreta in 15′ da una superficie di fronte eguale a 100 cm².

Questi esperimenti sono fatti in varie condizioni.

Negli esperimenti I-II-III-IV-VII-VIII si tratta di marcie non oltre i m. 3000. In questi esperimenti si vede che la quantità di sudore secreta dalla fronte nella unità di tempo è assai rilevante (da gr, 3,70 a gr. 6,70 in un quarto d'ora, da 100 cm² di fronte): che questa quantità varia nelle diverse fasi della marcia, crescendo dapprima e poi declinando: che la concentrazione del cloruro sodico nel sudore va gradatamente aumentando a mano a mano che si procede nella marcia. In media, il sudore secreto durante una fatica ha una concentrazione di 0,85 °/₀ Na Cl. Già in questi esperimenti si vede come le condizioni dell'atmosfera influiscano alquanto su la secrezione del sudore: infatti la quantità di sudore è maggiore quando la temperatura è più elevata.

TABELLA.

Esperimento	Data nel mese di agosto 1912	Tempo trascorso da l'inizio della marcia	Temperatura	Igrometria	Tempo, in m', della raccolta del sudore	Dislivello percorso durante la raccolta del sudore		Quantità di sudore secreto da 100 cm² di fronte, in 15'	Contenuto in NaCl °/₀	*Osservazioni*
						da m.	a m.	gr.	gr.	
I	12	16′	0°	71	16′	2880	3000	3.81	0.795	Marcia da Cimalegna all'Olen alle ore 15. Cielo sereno, atmosfera calma.
II	13	13′	3°	65	13′	2880	3000	3.79	0.826	Marcia da Cimalegna all'Olen alle ore 10. Ridiscendo in Cimalegna e risalgo all'Olen. Cielo sereno, senza vento.
		43′	—	—	13′	»		5.76	0.861	
III	14	5′	—	—	16′	2290	2400	3.86	0.659	Marcia del lago Gabiet (m. 2200) all'Istituto (m. 2900), dalle ore 13.44 alle 15.4. Cielo leggermente velato, atmosfera calma.
		35′	—	—	11′	2480	2600	6.19	0.806	
		63′	5°	50	17′	2770	2900	4.06	0.825	
IV	15	25′	—	—	10′	1475	1570	4.185	0.774	Discesa dall'Olen ad Alagna dalle ore 5 $^1/_2$ alle 7. Alle ore 8 riparto da Alagna per l'Istituto. Dopo 25′ di marcia raccolgo il primo campione; dopo 128′ il secondo.
		128′	—	—	11′	2420	2545	6.706	0.826	Alle ore 10.18 *bevo 100 cm³ di acqua.*
		144′	—	—	12′	2545	2665	5.71	0.762	Alle ore 10.24 raccolgo il terzo campione. Alle 11.16 il quarto.
		196′	5°	45	8′	2925	2970	4.65	1.37	Giornata di sole, senza vento.
V	18	162′	— 4°	—	15′	3700	3800	1.38	0.723	Ascensione dall'Istituto (m. 2900) alla Capanna R. Margherita (m. 4560). Parto alle 4ʰ25 e arrivo alle 9ʰ30.
		283′	— 7°5	4 9	12′	4470	4559	0.28	1.22	Sul ghiacciaio spira un po' di vento; mattinata serena.
VI	18	40′	— 7°5	4.9	10′	discesa		0.396	traccie	Discesa dalla Capanna Margherita dopo tre ore dell'arrivo e dopo mangiato e *bevuto abbondantemente.*
		75′	3°	—	11′	»		1.245	0.536	Partenza alle ore 12.30.
		134′	4°	—	6′	65 m.		1.36	0.923	Un po' di nebbia sul ghiacciaio; sole velato.
VII	21	20′	1°	78	12′	2880	3000	4.67	0.769	Marcia da Cimalegna all'Olen, dalle ore 8.55 alle 11.34. Cielo sereno, atmosfera calma.
		88′	1°5	78.5	13′	»		4.81	0.791	Salgo e ridiscendo più volte. Dopo 2ʰ5′ *bevo 100 cm³ di acqua* e raccolgo il terzo sudore dopo 2ʰ25′.
		145′	4°	70	14′	»		3.81	0.750	
VIII	22	86′	10°	—	11′	2160	2240	7.84	0.866	Discendo dall'Istituto alla Grande Halte. Dalle ore 8.5 alle 9.2. Nella discesa sudo un poco. Risalgo subito, carico di 6 kgr.
		147′	11°	—	12′	2675	2810	5.48	0.852	Alle 9ʰ31 raccolgo il primo campione, alle 10ʰ32′ il secondo, alle 11ʰ il terzo.
		180′	5°5	—	15′	2925	3060	3.70	0.949	Alle ore 11ʰ30 *bevo 100 cm³ di acqua.* Alle 11ʰ45 raccolgo il quarto campione.
		220′	2°	58	14′	3060	3170	1.05	0.918	Sino alle 11ʰ, sole e poco vento: dopo spira un po' di vento e il sole si vela di nebbia.

Questa differenza risalta meglio se si confrontano le cifre di questi esperimenti con quelle degli esperimenti V e VI in una marcia sul ghiacciaio: la quantità di sudore è allora poca; ma forse ciò, oltre che dalla temperatura bassa, dipende dalla maggiore altitudine: è infatti dimostrato che la perdita di acqua in alta montagna avviene specialmente per i polmoni e non per la cute. Nell'esperimento VI, fatto in discesa, la minor quantità di sudore, oltre che colla bassa temperatura e coll'altitudine, è in rapporto col minor lavoro. Mentre piccola è la quantità del sudore, la concentrazione del cloruro sodico, in esso, presto diventa alquanto elevata. Vedremo poi la ragione del fatto.

Interessanti sono poi i risultamenti ottenuti negli esperimenti IV-VII-VIII, bevendo cioè acqua dopo aver molto sudato e studiando il comportamento del sudore: si vede, allora che per un po' di tempo la concentrazione del cloruro sodico diminuisce, per risalire poi subito dopo.

***

Nella letteratura non esistono finora dati circa la costituzione del sudore emesso durante il lavoro; se ne hanno solo in rapporto al sudore emesso sotto l'influsso del calore o in condizioni morbose. Camerer (1), nel sudore ottenuto col bagno di luce, trovò 0,66 % di cloruro sodico; 0,78 % in quello ottenuto con aria calda; 0,34 % col bagno a vapore. Harnack (2), nel sudore di un reumatico, trovò 0,52 % di NaCl; Ardin-Delteil (3), nel sudore emesso per calore, 0,08-0,42 %; Brieger e Disselhorst (4) 0,707 % in media.

Le riportate cifre di questi autori, secondo me, devono poi essere un poco diminuite, perchè nessuno usò una tecnica, quale la mia, che assolutamente impedisse l'evaporazione del sudore. Ad ogni modo, se si fa la media fra questi valori, si trova che il contenuto in cloruro sodico del sudore emesso per calore è più basso di quello del sudore emesso per lavoro.

Due ricerche, da me eseguite, sul sudore emesso per calore, mi han dato in un caso una concentrazione di 0,154 %, e, nell'altro, di 0,135 % di Na Cl.

Circa la densità, la concentrazione molecolare, e il contenuto in cloruro sodico, Ardin-Delteil nel sudore ottenuto mediante il calore, constatò una diminuzione progressiva col tempo: cioè, per il cloruro sodico, un fatto inverso a quello da me constatato nel sudore prodotto dal lavoro. Tarugi e Toma-

(1) Camerer, *Chemische Zusammensetzung des Schweisses*. Zeitsch. f. Biologie, 41, n. 271, anno 1901.

(2) Harnack. *Zusammensetzung d. menschlischen Schweisses*. Fortschr. d. Medizin, 91, anno 1893.

(3) Ardin-Delteil, *Cryoscopie de la sueur de l'homme sain*. C. R. de l'Acadèmie de Sciences, 131, 844, 1900.

(4) Brieger u. Disselhorst, *Deutsch. med. Wochenschr.*, 29, a. 1903.

sinelli [1], che provocavano una sudorazione profusissima, trovano anche che la viscosità, la concentrazione molecolare, van diminuendo, col tempo, nel sudore emesso per calore; ma trovano invece che così non si comporta la conduttività elettrica. Spiegheremo in appresso questo comportamento degli elettroliti.

Da tutto ciò risulta che giova distinguere un sudore da calore, da un sudore da lavoro.

MEMORIE
DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

Ranfaldi. *Sulla Titanite di Val Giulf e minerali che l' accompagnano.* Pres. a nome del Socio Struever.

Cavazza. *Studio intorno alla variabilità dello Sciurus vulgaris in Italia.* Pres. dal Socio Grassi.

Béguinot e Beloserskt. *Revisione monografica del genere Apocynum* L. Pres. dal Socio Pirotta.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Blaserna dà il triste annuncio della morte del Corrispondente prof. Giuseppe Lauricella, mancato ai vivi il 9 gennaio 1913; apparteneva il defunto all'Accademia, per la Matematica, sino dal 14 luglio del 1907. Il Presidente prega il Socio Volterra di voler commemorare l' estinto in una delle prossime sedute.

Il Socio Volterra, dichiara d'accettar volentieri l'incarico, e ricorda che negli Atti dell'Accademia apparirà l'ultimo lavoro del prof. Lauricella, lavoro che tratta di una questione di fisica matematica che presenta oggi un vivo interesse e della quale il Lauricella si occupava con grande amore. Il senatore Volterra pronuncia affettuose parole in ricordo del giovane e valentissimo studioso, che ha lasciato sì profondo rimpianto in quanti lo conoscevano e ne apprezzavano le doti rarissime della mente e del cuore.

[1] Tarugi e Tomasinelli, *Costanti fisico-chimiche del sudore dell'uomo, ottenuto col bagno di luce.* Archivio di fisiologia, *5*, 591, an. 1908.

CONCORSI A PREMI

Il Segretario MILLOSEVICH comunica all'Accademia il seguente

Elenco dei lavori presentati ai concorsi ai premi del Ministero della P. I. per le *Scienze matematiche.*

(Scadenza 31 dicembre 1912; due premî di L. 2000 ciascuno).

1. BOTTASSO MATTEO. 1) « Alcune applicazioni delle formule di Frenet » (st.). — 2) « Sull'equazione alle potenze di un'equazione secolare ed applicazione all'equazioni integrali » (st.). — 3) « Teoremi sopra alcuni invarianti assoluti di espressioni vettoriali » (st.). — 4) « Omografie vettoriali del piano » (st.). — 5) « Sopra le equazioni del moto generale e perturbato di un filo inestendibile » (st.). — 6) « Il teorema di Rouché-Capelli per i sistemi di equazioni integrali » (st.). — 7) « Le curvature negli inviluppi di rette e di piani con applicazione alle polari reciproche di una linea data » (st.). — 8) « Sui sistemi di equazioni ottenuti da un determinante simmetrico di forme in più serie di variabili » (ms.). — 9) Alcune osservazioni sui sistemi di equazioni integrali » (ms.). — 10) « Recensione analitica del trattato: C. Burali-Forti, *Corso di geometria analitica proiettiva* » (ms.). — 11) Analyse du volume: C. Burali-Forti et R. Marcolongo, *Analyse vectorielle générale* » (ms).

2. CERTO LUIGI. « Il così detto *Problema dell'ago* di Buffon. Contributo alla teoria delle probabilità geometriche » (ms).

3. DA RIOS SANTE. 1) « Sul moto dei filetti vorticosi di forma qualunque » (st.). — 2) « Sul moto intestino dei filetti vorticosi » (st.).

4. DELL'AGNOLA CARLO ALBERTO. 1) « Delle varie specie di convergenza uniforme » (st.). — 2) « Sulle funzioni egualmente continue » (st.). — 3) « Sulle successioni uniformemente convergenti » (st.). — 4) « Della convergenza uniforme ordinaria » (st.) — 5) « Sopra una proprietà dei polinomi sferici » (st.).

5. MARLETTA GIUSEPPE. 1) « Sui numeri complessi ad n unità » (st.). 2) « Sui sistemi aggiunti dei vari indici alle curve piane » (st.). — 3) « Sui complessi di rette d'ordine due e della prima specie dell' S_4 » (st.). — 4) « Le superficie generali dell' S_4 dotate di due punti tripli apparenti » (st.). 5) « Ricerche sui complessi di rette d'ordine due e della 2ª specie dell'S_4 » (st.).

6. MASETTI ANTONIO. 1) « Ragioneria pubblica » (st.). — 2) « Divagazioni sulla teorica matematica » (st.). — 3) « La serie illimitata dei metodi di scritture » (st.). — 4) « Sunto di ragioneria generale ». Parte I (st.) e Parte II (ms.).

7. Padoa Alessandro. 1) « Introduzione alla teoria delle frazioni » (st.). — 2) « Appendice alla lezione sulle frazioni » (st.). — 3) « Dalle frazioni ... alla libertà d'insegnamento » (st.). — 4) « Alcune considerazioni di geometria elementare » (st.). — 5) « Sur le principe d'induction mathématique » (st.). — 6) « D'où convient-il de commencer l'arithmétique? » (st.). — 7) « La logique déductive dans sa dernière phase de développement » (st.). — 8) « Università di Ginevra. - Conferenze tenute dal prof. Padoa nel gennaio 1911 » (st.). — 9) « Analisi della sillogistica ». (st.). — 10) « Frequenza, previsione, probabilità » (st.). — 11) « Osservazioni e proposte circa l'insegnamento della matematica nelle scuole elementari, medie e di magistero. Relazione » (st.). — 12) « La valeur et les rôles du principe d'induction mathématique » (st.).

8. Pannelli Marino. 1) « Sopra una proprietà delle trasformazioni birazionali nello spazio ordinario » (st.). — 2) « Sopra una nuova proprietà delle trasformazioni birazionali nello spazio ordinario » (st.). — 3) « Sopra alcune questioni riguardanti due fasci di curve dati in una superficie algebrica » (st.). — 4) « Sopra alcune relazioni fra gli elementi fondamentali di due spazi in corrispondenza birazionale » (ms.). — 5) « Sul numero delle superficie di un fascio dotate di un punto doppio (ms.). — 6) « Sopra un carattere di una varietà algebrica a tre dimensioni » (ms.).

9. Predella Pilo. 1) « Lezioni di geometria » (st.). — 2) « Lezioni di aritmetica » (st.). — 3) « Saggio di geometria non-Archimedea » (st.). — 4) « Gli infinitesimi assoluti e la struttura dello spazio » (st.).

10. Ricotti Ernestina. « Sulle serie divergenti sommabili » (st.).

11. Scarpis Umberto. 1) « Successioni ricorrenti in un campo di Galois » (st.). - 2) « Sui numeri primi e sui problemi d'analisi indeterminata » (ms.). — 3) « Risoluzione nel campo reale del problema della divisione della circonferenza » (ms.).

12. Suini Alessandro. 1) « La confutazione della geometria non-Euclidea e la teoria naturale delle parallele » (st.). — 2) Delle definizioni di retta e di piano quali vere basi della geometria » (st.). — 3) « Dissertazione sopra la possibilità di più geometrie fra loro antagonistiche ecc. » (st.). 4) « Nuovo contributo alla confutazione delle geometrie non-Euclidee » (st.).

13. Vitali Giuseppe. « Sopra una proprietà caratteristica delle funzioni armoniche. Nota » (st.).

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Millosevich presenta le pubblicazioni giunte in dono, richiamando l'attenzione della Classe su alcuni lavori dei Soci stranieri Sir G. Greenhill e A. Lacroix, su di una Memoria del Corrisp. Pascal

intitolata: *Il mio integrafo polare e le sue applicazioni*, e sull'altra del Corrisp. Di Stefano: *La Dolomia principale dei dintorni di Palermo e di Castellammare del Golfo* (*Trapani*). Fa inoltre particolare menzione di due pubblicazioni dei signori Abetti e Lovisato, e del 2° fascicolo contenente le lettere di Jacopo Berzelius a Humphry Davy, pubblicate a cura di H. G. Söderbaum, per incarico della R. Accademia delle scienze di Svezia. Infine offre la sua Nota a stampa: *Il calendario arabo* dandone notizia.

Il Socio Pizzetti presenta in omaggio una copia del volume da lui pubblicato in questi giorni, dal titolo: *Principii della teoria meccanica della figura dei pianeti*. In questo libro sono trattate le questioni fondamentali riguardanti i rapporti tra la forma della superficie di equilibrio esteriore di un pianeta e il modo di variare della gravità, nonchè i classici problemi degli ellissoidi fluidi omogenei, e di quelli eterogenei le cui superficie d'equilibrio sono poco differenti da sfere.

Il Corrisp. Reina presenta la recente pubblicazione dell'Osservatorio Astronomico di Brera in Milano, riguardante la *Differenza di longitudine fra Milano* (*Osservatorio di Brera*) *e Roma* (*Monte Mario*), *determinata nei mesi di luglio e agosto del 1907*, *da V. Reina*, *E. Bianchi*, *L. Gabba e G. A. Favaro*, e dà notizia del modo in cui vennero compiute le operazioni. Offre inoltre una sua *Relazione sulla XVII Conferenza generale dell'Associazione geodetica internazionale in Amburgo nel 1912*.

Il Corrisp. Di Legge, a nome anche degli astronomi Giacomelli e Prosperi, presenta la pubblicazione dell'Osservatorio del Campidoglio, intitolata: *Lorenzo Respighi*; *una pagina di storia dell'astronomia romana*, e ne parla.

CORRISPONDENZA

Il Presidente Blaserna comunica una lettera del dott. De Filippi il quale ringrazia l'Accademia per l'aiuto morale e materiale che volle dare all'impresa da lui iniziata per l'esplorazione del Karakoram.

Lo stesso Presidente dà parte di un invito della Società di Scienze naturali di Braunschweig, che celebrerà il 16 del mese corrente il 50° anniversario della sua fondazione.

E. M.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL' ACCADEMIA

presentate nella seduta del 3 novembre 1912.

Abetti G. — Ricerca sui moti proprî in ascensione retta di 140 stelle. (Estr. dalle « Memorie della Soc. ital. delle Scienze (detta dei XL) », s. 3ª, t. 17). Roma, 1910. 8°.

Agamennone G. — Il servizio sismico in Grecia, nei Balcani e nell'Impero Ottomano. (Estr. dalla « Rivista di Astronomia e Scienze affini », 1912). Torino, 1912. 8°.

Agamennone G. — Il terremoto laziale del 10 aprile 1911. (Estr. dai « Rendic. R. Accad. dei Lincei », Cl. sc. fis. vol. XX). Roma, 1911. 8°.

Agamennone G. — Sulla velocità di propagazione del terremoto laziale del 10 aprile 1911. (Estr. dai « Rendic. R. Accad. dei Lincei », vol. XXXI). Roma, 1912. 8°.

Agamennone G. — Il terremoto delle isole Jonie del 24 gennaio 1912 e la velocità delle onde sismiche (Estr. dalla « Rivista di Astronomia e Scienze affini », an. VI). Torino, 1912. 8°.

Agamennone G. — Il vulcanismo e la sismicità nella Colonia Eritrea. (Estr. dalla « Rivista di Astronomia e Scienze affini », an. VI). Torino, 1912. 8°.

Agamennone G. — I terremoti distruttivi avvenuti negli ultimi 19 secoli. (Estr. dalla « Rivista di Astronomia e Scienze affini », an. VI). Torino, 1912. 8°.

Agamennone G. — I terremoti osservati in Italia nel 1908. (Estr. dalla « Rivista di Astronomia e Scienze affini », an. VI). Torino, 1912. 8°.

Agamennone G. — La stazione sismica di Carloforte in Sardegna. (Estr. dalla « Rivista di Astronomia e Scienze affini », an. VI). Torino, 1912. 8°.

Agamennone G. — Le registrazioni sismiche nel R. Osservatorio Geodinamico di Rocca di Papa nell'ultimo dodicennio. Roma, 1911. 4°.

Almansi E. — Sull'integrazione della equazione differenziale $\Delta^2\Delta^2 = 0$. (Estr. dagli « Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino », vol. XXXI). Torino, 1896. 8°.

Almansi E. — Sopra un problema di elettrostatica. Nota II. (Estr. dal « Nuovo Cimento », s. 5ª, vol. IV). Pisa, 1902. 8°.

Almansi E. — Sopra una delle esperienze del Plateau. (Estr. dagli « Annali di Matematica pura ed applicata », s. 3ª, t. XII). Milano, 1905. 8°.

Almansi E. — Introduzione alla scienza delle costruzioni. Torino, 1901. 8°.

Almansi E. — Sull'integrazione dell'equazione differenziale $\Delta^{2n} = 0$. (Estr. dagli « Annali di Matematica pura ed applicata », s. 3ª, t. II). Milano, 1898. 4°.

Almansi E. — Sopra i conduttori cavi. (Estr. dai « Rendic. R. Accad. dei Lincei », vol. XIII, Cl. sc. fis.). Roma, 1904. 8°.

Almansi E. — Integrazione della doppia equazione di Laplace. (Estr. dai « Rendiconti R. Accad. dei Lincei », 1900, vol. IX, Cl. sc. fis.). Roma, 1900. 8°.

Almansi E. — Azione esercitata da una massa liquida in moto sopra un corpo rigido. Note IV, V. (Estr. dai « Rendic. R. Accad. dei Lincei », vol. XIX, Cl. sc. fis.), Roma, 1910. 8°.

Almansi E. — Sulla distribuzione dell'elettricità in equilibrio nei conduttori. (Estr. dai « Rendic. R. Accad. dei Lincei », S. 5ª, vol. XIX, Cl. sc. fis.). Roma, 1910. 8°.

Almansi E. — Influenza delle deformazioni elastiche sul movimento di un pendolo a reversione. (Estr. dal « Nuovo Cimento », s. 4ª, vol. X). Pisa, 1899. 8°.

Almansi E. — Sulla ricerca delle funzioni poli-armoniche in un'area piana semplicemente connessa per date condi-

zioni al contorno. (Estr. dai « Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo », t. XIII). Palermo, 1899. 8°.

Almansi E. — Sul concetto di deformazione derivata applicato allo studio delle deformazioni dei solidi. (Estr. dal « Nuovo Cimento », s. 6ª, vol. II). Pisa, 1911. 8°.

Almansi E. — Sulla distribuzione dell'elettricità in equilibrio nei conduttori. (Estr. dai « Rendic. R. Accad. dei Lincei », s. 5ª, vol. XX, Cl. sc. fis.). Roma, 1911. 8°.

Almansi E. — Sulle deformazioni a spostamenti polidromi dei solidi cilindrici. (Estr. dai « Rend. del R. Ist. Lomb. di Scienze. », vol. XL). Milano, 1907, 8°.

Almansi E. — Sull'equilibrio dei solidi elastici disgregati. (Estr. dal « Nuovo Cimento », s. 5ª, vol. XIII). Pisa, 1907. 8°.

Almansi E. — Intorno alla flessione dei solidi prismatici. (Estr. dai « Rendic. del R. Ist. Lomb. di Scienze », vol. XLI). Milano, 1909. 8°.

Almansi E. — Sull'equilibrio dei sistemi disgregati. (Estr. dagli « Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino », vol. XL). Torino, 1905. 8°.

Almansi E. — Sulle deformazioni finite dei solidi elastici isotropi. Nota I. (Estr. dai « Rendic. R. Accad. dei Lincei », s. 5ª, vol. XX, Cl. sc. fis.). Roma, 1911. 8°.

Almansi E. — Azione esercitata da una massa liquida in moto sopra un corpo fisso. Note I, II e III. (Estr. dai « Rendiconti R. Accad. dei Lincei », s. 5ª, vol. XVIII, Cl. sc. fis.). Roma, 1909. 8°.

Almansi E. — Sulla torsione dei cilindri cavi a spessore piccolissimo. (Estr. dagli « Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino », vol. XXXV). Torino, 1899. 8°.

Almansi E. — Sulla deformazione di una sfera elastica soggetta al calore. (Estr. dagli « Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino », vol. XXXII). Torino, 1897. 8°.

Almansi E. — Azione esercitata da una massa liquida in moto sopra un corpo fisso. (Estr. dai « Rendic. R. Accad. dei Lincei », s. 5ª, vol. XIX, Cl. sc. fis.). Roma, 1910. 8°.

Almansi E. — Un teorema sulle deformazioni elastiche dei solidi isotropi. (Estr. dai « Rendiconti R. Accad. dei Lincei », s. 5ª, vol. XVI, Cl. sc. fis.). Roma, 1907. 8°.

Almansi E. — Sopra una classe particolare di deformazioni a spostamenti polidromi dei solidi cilindrici. (Estr. dai « Rendic. R. Accad. dei Lincei », s. 5ª, vol. XVI, Cl. sc. fis.). Roma, 1907. 8°.

Almansi E. — Intorno ai problemi dell'equilibrio elettrico e dell'induzione magnetica. (Estr. dai « Rendiconti R. Accad. dei Lincei », s. 5ª, vol. XIII). Roma, 1904. 8°.

Almansi E. — Sulle equazioni dell'elasticità. (Estr. dai « Rendic. R. Accad. dei Lincei », s. 5ª, vol. XVI). Roma, 1907. 8°.

Almansi G. — Sul principio dei lavori virtuali in rapporto all'attrito. (Estr. dai « Rendic. R. Accad. dei Lincei », ser. 5ª, vol. XV). Roma, 1906. 8°.

Anderson R. J. — Some aspects of variation. (Sonder. aus den « Verhandl. des VIII Intern. Zool.-Kongr. zu Graz », 1910). Jena, 1912. 8°.

Anderson R. J. — Some aspects of variation. Portadown, s. d. 8°.

Angelotti G. — Contributo allo studio dei solchi cerebrali nei Viverridi. (Estr. dall' « Archivio di Anatomia e di Embriologia », vol. X). Firenze, 1911. 8°.

Arctowski H. — The « Solar Constant » and the variations of atmospheric temperature at Arequipa and some other Stations. (Studies on Climate and Crops). (Repr. from « American Geographical Society », vol. XLIV). New York, 1912. 8°.

Arnould V. — Le Mode planétaire. S. l. nec d. 8°.

Berlese A. — Trombidiidae. Prospetto dei generi e delle specie finora noti.

(Estr. dal « Redia », vol. VIII). Firenze, 1912. 8°.

Boldi Mar. Aur. — Materiale di legno rinforzato, cementato e protetto o legno-cemento *Boldi*. « Le abitazioni di molto migliorate e ridotte a metà prezzo ». Conferenza. Roma, 1912. 8°.

Boldingh I. — The Flora of St. Eustatius, Saba and St. Martin. Leiden, 1909. 8°.

Bonomini D. G. — Osservatorio di Memmo. (Estr. dai « Commentarî dell'Ateneo di Brescia », 1910-1911). Brescia, 1911. 8°.

Bouffal (de) St. — Démonstration complète du grand théorème de P. de Fermat. Varsovie, 1912. 8°.

Calzecchi-Onesti T. — La conduttività elettrica delle limature metalliche. Milano, 1912. 8°.

Campana R. — Tubercolosi I. (Lupus). 2ª ediz. Roma, 1912. 8°.

Canavari I. — Risultati di alcune ricerche con un nuovo igrolisimetro. (Estr. dagli « Atti della Soc. Tosc. di Sc. Nat. », 1912). Pisa, 1912. 8°.

Cavasino A. — Intorno al catalogo internazionale dei macrosismi. Budapest, s. d. fol.

Cavasino A. — Intorno al metodo per determinare l'azimut dell'epicentro d'una scossa coi dati d'un solo Osservatorio. (Estr. dal « Bollettino della Società Sismologica Ital., vol. XVI). Modena, 1912. 8°.

Cavasino A. — Le registrazioni sismiche nel R. Osservatorio Geodinamico di Rocca di Papa nell'ultimo dodicennio. Roma, 1911. 4°.

Colonnetti G. — Sulle deformazioni elastiche delle condotte d'acqua con tubi di grande diametro. (Estr. dagli « Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino », vol. XLVII). Torino, 1912. 8.

Congresso della Società geologica italiana nel Settembre 1911 (Lecco-Milano). (Estr. dal « Resoconto », 1911). Milano, 1911. 8°.

De Angelis d'Ossat G. — Le acque dei Calcari. (Le sorgenti di Caposele). (Estr. dalla « Rivista di ingegneria sanitaria e di edilizia moderna », an. VIII). Torino, 1912. 4°.

Delgrosso M. — Sopra una dolomite ferrifera del traforo del Sempione. (Estr. dalla « Rivista di Mineral. e Cristall. Ital. », vol. XLI). Padova, 1912. 8°.

Dufour G. — Unité de la matière. Les composés chimiques dans l'espace. (Extr. du « Cosmos », 1912). Paris, 1912. 8°.

Euleri Leon. Opera omnia. Series secunda, I, II. Leipzig, 1912. 8°.

Fauvel P. — Annélides Polychètes. (Duc d'Orléans: Campagne arctique de 1907). Bruxelles, 1911. 4°.

Fantoli G. — Sul calcolo delle condotte forzate, metalliche e di cemento per la rete dell'acquedotto Pugliese (Estr. dal « Politecnico », an. 1911). Milano, 1911. 8°.

Fantoli G. — Cenno sui Funebri del senatore Carlo Prinetti 23 Ottobre 1911. Milano, 1911. 8°.

Fantoli G. — Città di Bergamo. Acquedotto d'Algua. Relazione. Bergamo. S. d. 4°.

Fantoli G. — Miscellanea: articoli di giornali. Milano, 1912.

Ferguson A. M. — Crotons of the United States. (From the « Twelfth annual Report of the Missouri Botanical Garden »). Missouri, 1901. 8°.

Festschrift des Vereins für Naturkunde zu Cassel zur Feier seines fünfundsiebzigjährigen Bestehens. Cassel, 1911. 8°.

Galitzin B. — Vorlesungen über Seismometrie. St. Peterburg, 1912. 8°.

Gautier R. — Observations faites pendant l'éclipse de soleil du 17 Avril 1912 à l'Observatoire de Genève. (Extr. des « Archives des Sciences phys. et naturelles », t. XXXIII). Genève, 1912. 8°.

Gedenkboek van de Feestviering van haar vijf-en-twintigjarig Bestaan, 1886-911. (« Koninklijke Vlaamsche Academie »). Gent, 1911. 8°.

Giglioli I. — Educazione agraria britannica. (« Annali di Agricoltura », 1888). Roma, 1888. 8°.

Gigliolì I. — Fermenti e microbi; saggio d'igiene antimicrobica. Napoli, 1887. 8°.

Giglioli I. — Della probabile azione enzimica nel promuovere accumulazione di acqua e pressioni osmotiche nei tessuti vegetali. (Estr. dai « Rendic. R. Accad. dei Lincei », vol. XVI, Cl. sc. fis.). Roma, 1907. 8°.

Giglioli I. — Introduction générale aux Bulletins du Bureau des Renseignements agricoles et des maladies des plantes. (Extr. du « Bulletin du Bureau ect. », n° 1). Rome, 1910. 8°.

Giglioli I. — Di un metodo nuovo e semplice per separare la zimasia dal lievito di birra e per estrarre generalmente gli enzimi dai tessuti viventi. (Estr. dagli « Atti della Società Italiana per il progresso delle Scienze », 1911). Roma, 1912. 8°.

Giglioli I. — Di alcune condizioni che influiscono sull'efficacia dei concimi chimici nei climi aridi e sulle colture arboree. (Estr. dal « Bollettino della Società degli agricoltori italiani »). Roma, 1903. 8°.

Giglioli I. — Per la coltura montana nelle Alpi e negli Appennini. (Estr. dal « Bollettino della Società degli agricoltori italiani »). Roma, 1903. 8°.

Giglioli I. — Scienza, agricoltura, politica in Italia. (A proposito del VI Congresso internazionale di chimica applicata, in Roma) (Estr. dalla « Rivista Agricola », an. II). Roma, 1906. 8°.

Giglioli I. — Osservazioni sulla trasformazione della mannite in glucosio. (Estr. dall' « Annuario della R. Scuola Superiore d'Agricoltura diP ortici »). Portici, 1903. 8°.

Giglioli I. — Dante and the action of Light upon Plants. (Reprint. from « Nature », vol. 59). Portici, 1901, 8°.

Giglioli I. — Le Scuole pratiche di agricoltura e l'Istituto Casanova di Napoli. (Estr. dalla « Rassegna Italiana ». an. X, vol. I). Napoli, 1902. 8°.

Giglioli I. — In ricordo di Francesco Marconi di Fallerone, Marche. Portici, 1894. 8°.

Giglioli I. — La fillossera e la fognatura dei terreni. (Estr. da « Agricoltura e le industrie agrarie »). Portici, 1892. 8°.

Giglioli I. — Esperienze di J. A. Voelcker. Silaggio e fieno. Repr. from « (Journal of the Royal Agricultural Soc. of England », vol. XXII). Portici, 1888. 8°.

Giglioli I. — Il commercio ed il trasporto delle frutta fresche in Inghilterra. Portici, 1893. 8.°

Giglioli I. — Le acque cloacali di Napoli e la loro utilizzazione. Napoli, 1905. 8°.

Giglioli I. — Utilizzamento delle sostanze fecali umane. (Estr. dalla « Agricoltura meridionale ». an. X). Portici, 1887. 8°.

Giglioli I. — Discorso inaugurale dell'anno accademico 1896-97. Portici, 1897. 8°.

Giglioli I. — Domenico Cirillo and the action of Light in connection with vegetable irritability. (Reprint. from « Nature », vol. 63). Portici, 1901. 8°.

Giglioli I. — Sopra l'erbario di Ferrante Imperato gia appartenente a Domenico Cirillo. Portici, 1901. 8°.

Giglioli I. — Educazione agraria britannica. (Estr. dall' « Athenaeum », 1889). Portici, 1889, fol.

Giglioli I. — La pioggia artificialmente prodotta. (Est. dalla « Rivista agraria meridionale », 1891). Napoli, 1891, 8°.

Giglioli I. — On the condensation of vapor from the fumaroles of the Solfatara of Pozzuoli. (Estr. da « Nature », 1883). Portici, s. d. 8°.

Giglioli I. — Cultura del frumento: esperimenti, 1899-1900. Portici, 1901. 8°.

Giglioli I. — I bacilli del colera e gli alimenti. Portici, 1893. 8°.

Giglioli I. — Per una politica scientifica ed agraria in Italia. (Estr. dal « Giornale degli economisti », 1903). Bologna, 1903. 8°.

Giglioli I. — Di alcune vere questioni meridionali. (Estr. dalla « Riv. d'Italia », 1903). Roma, 1903. 8°.

Giglioli I. — La Faggiuola ed il suo olio.

(Estr. dalla « Riv. Agraria », an. VI). Napoli, 1907. 4°.

GIGLIOLI I. — Brevi notizie sull'attività del laboratorio di chimica agraria presso la R. Scuola Sup. d'Agric. in Portici dal 1877-1901. Portici, 1901. 8°.

GIGLIOLI I. — Sulla vitalità dei semi, lungamente conservata indipendentemente dalla respirazione, in condizioni che impediscono ogni assorbimento di acqua. Roma, 1907. 8°.

GIGLIOLI I. — Campo sperimentale di Suessola: VI anno di esperimento. Semina del frumento. (Estr. dalla « Rivista Agricola », an. III). Napoli, 1893. 4°.

GIGLIOLI I. — Experiments with liquids and solutions. (Repr. from. « Nature » vol. 52). London, 1895. 8°.

GIGLIOLI I. — Della probabile funzione degli olii essenziali e di altri prodotti volatili delle piante, quale causa di movimento dei succhi nei tessuti viventi. (Estr. dai « Rendiconti della R. Accad. dei Lincei », s. 5ª, vol. XX). fisiche). Roma, 1911. 8°.

GIGLIOLI I. — Intorno alle nuove ricerche sulla denitrificazione ed esperienze culturali sull'uso dello stallatico. (Estr. dall' « Italia enologica e olearia », 1898). Roma, 1898. 8°.

GIGLIOLI I. — Sulla fosforite del Capo di Leuca. (Estr. dal giornale « Le Stazioni sperimentali agrarie italiane », vol. XIV). Roma, 1888. 8°.

GIGLIOLI I. — Esperimenti colturali. VII. Esperimenti di concimazione del granturco. (Estr. dal « Bollett. d. Agricoltori italiani »). Roma, s. d. 8°.

GIGLIOLI I. — Lo scopo delle scuole agrarie in Italia: osservazioni. Napoli, s. d. 8°.

GIGLIOLI I. — Ordinamento scientifico dello Istituto internazionale di Agricoltura. Sommario di alcune proposte. Pisa, 1905, 8°.

IRISH H. C. — Revision of the Genus Capsicum. (From the « Ninth annual Report of the Missouri Botan. Garden »). Missouri, 1898. 8°.

ISSEL A. — Cenni intorno ai litorali italiani considerati dal punto di vista geologico. (Estr. dalla « Prefazione al Portolano delle Coste d'Italia »).

ISSEL A. — Notizie circa il ritrovamento di tombe arcaiche in Liguria. (Estr. dal « Bollett. di paletnologia italiana », XXXVII). Parma, 1911. 8°.

ISSEL A. — Origine e conseguenza delle frane. (Estr. dalla rivista « Natura », vol. I). Pavia, 1910. 8°.

ISSEL A. — Osservazioni da eseguirsi per presagire i parossismi vulcanici. (Estr. dalla Rivista « Natura », vol. I). Pavia, 1909. 8°.

ISSEL A. — Un viaggiatore genovese nella Tripolitania e nella Cirenaica durante il 1817. (Estr. dalla « Rivista Ligure di Scienze, lettere ed arti », 1912). Genova, 1912. 8°.

L'ISTITUTO AGRICOLO COLONIALE ITALIANO. — Brevi note sul suo sviluppo e funzionamento. Firenze, 1912. 8°.

JOHNSON S. W. — Come crescano i raccolti; manuale pratico sulla composizione chimica, sulla struttura e sulla vita delle piante, tradotto da Italo Giglioli. Milanno, 1889. 8°.

KARPINSKY A. — On Helicoprion and other Edestidae. (Repr. from « Verhandl. d. Kais. Gesellschaff. zu St. Petersburg. XLIX). St. Petersburg, 1912. 8°.

KARPINSKY A. — Einige problematischen fossilien aus Japan. (Sonderabd. aus « Verhandlungen der Kaiser. russischen Mineral. Gesellschaft », Bd. XLVI). St. Petersburg, 1910. 8°.

KERNBAUM M. — Sur la décomposition de l'eau par les rayons solaires. (Estr. du « Bulletin de l'Académie des scien. de Cracovie », Cl. sc. mat., s. A 1911). Cracovie, 1911. 8°.

KHOL F. — Tadeáš Haenke, jeho život, Dilo a listy ze Zámorskych Krajin. Praze, 1911. 8°.

KING A. S. — The influence of a magnetic field upon the spark Spectra of Iron and Titanium. Washington, 1912. 8°.

KNOCHE W. — Tres notas sobre la Isla de Pascua. Santiago de Chile, 1912. 8°.

Làszlò H. — Magyarország földalatti gombái, szarvasgombaféléi. (Fungi hypogaei Hungariae). Budapest, 1911. 8°.

Liapounoff A. — Sur les figures d'équilibre peu différentes des ellipsoïdes d'une masse liquide homogène douée d'un mouvement de rotation. III partie. St. Pétersbourg, 1912. 4°.

Lockyer N. — The Spectrum of Comet Brooks (1911 C). (Repr. from the « Procedings of the R. Society », A. vol. 86) St. Martin's Lane, 1912. 8°.

Longo B. — Ancora sul Ficus carica. (Estr. da « Annali di Botanica », v. X). Roma, 1912. 8°.

Longo B. — Sulla pretesa esistenza delle loggie ovariche nella nespola senza noccioli. (Estr. dal « Nuovo giornale botanico italiano ». Nuova serie, vol. XIX). S. l. nec. d. 8°.

Louis-Dop. — La présent et l'avenir de l'Institut internation. d'Agricolture. Rome, 1912. 8°.

Marcolongo G. — La cura fleboidrica del colera secondo esperienze ed osservazioni. (Estr. da « il Tommasi » an. VII). Napoli, 1912. 8°.

Marielli F. — La scoperta delle leggi per la risoluzione dei problemi di aritmetica nelle scuole elementari. Milano, 1912. 8°.

Mattirolo O. — Ciò che hanno fatto i botanici italiani nell'ultimo cinquantennio e ciò che dovrebbero fare. (Estr. dagli « Atti della Soc. Ital. per il progresso delle Scienze », 1911). Roma, 1912. 8°.

Mattirolo O. — Il « Colus hirudinosus » Caval. et Sich nella Flora di Sardegna. (Estr. dagli « Annali di Botanica » 1910). Roma, 8°.

Mattirolo O. — Sir Joseph Dalton Hooker (1817-1911). Commemerazione. (Estr. dagli « Atti della R. Acc. delle Sc. di Torino », vol. XLVII). Torino, 1912. 8°.

Mattirolo O. — Gastone Gautier e l'opera sua. Commemorazione. (Estr. da « Annali della R. Acc. di Agricoltura di Torino », vol. LIV. Torino, 1912, 8°.

Mattirolo O. — Nuovi materiali scientifici pervenuti in dono al R. Istit. botanico di Torino; 1903-1910. (Estr. dal « Bull. della Soc. bot. ital. », 1911). Firenze, 1911. 8°.

Mattirolo O. — L'erbario dell'Abate Antonio Carestia. (Dalla « Rivista Valsesiana », 1911). Varallo, 1911. 8°.

Mattirolo O. — Nuova stazione sarda del Colus hirudinosus Caval. et Séch. (Estr. da « Ann. di Botanica », 1912). Roma, 1912. 8°.

Mattirolo O. — I funghi ipogei della Liguria. Genova, 1911. 8°.

Medisch M. — Beiträge zur Physiologie der Hypocrea rufa (Pers.). Leipzig, 1910. 8°.

Mercalli G. — L'Osservatorio Vesuviano. (Estr. dalla Riv. mensile di Sc. Nat. « Natura », vol. III). Pavia, 1912. 8°.

Mondini S. — Relazione sulla mostra delle novità agrarie. Roma, 1912. 8°.

Monteil P. L. — Théorie du point, géométrie rectiligne et curviligne. Paris, 1912. 4°.

Nielsen N. — Beretning om den anden Skandinaviske matematikerkongres i Kjobenhavn 1911. Kristiania, 1912. 8°.

Onoranze al Senatore Giuseppe Colombo nel 50° anno d'insegnamento. Milano, 1907. 4°.

L'Opera del Ministero dei lavori pubblici nei comuni colpiti dal terremoto del 28 dicembre 1908. I. Relazione. — II. (Allegato A) Tabelle statistiche. III. (Allegato B)Relazione del Servizio IV. (Approvigionamenti) delle Ferrovie dello Stato sulle forniture eseguite. Roma. 1912. 8°.

Padova E. — Osservazioni sulle comete 1911 *b*, *c*, *e*, *f*, *g*, fatte nella Specola di Padova. (Estr. da « Atti del regio Istit. Veneto di scienze, lett. ed arti », t. LXXI). Venezia, 1912. 8°.

Paoloni B. — I sette fulmini che colpirono in un'ora Montecassino il 20 febbraio 1712. (Estr. dalla « Meteor. Agr. ». An. XXXIII). Roma, 1912. 8°.

Pascal E. — Sugli integrali doppii delle funzioni di variabili complesse. (Estr.

dai « Rendiconti della R. Acc. delle Sc. fis. e mat. di Napoli ». 1912). Napoli, 1912. 8°.

PASCAL E. — Sulla estensione del principio donde derivano il teorema di Cauchy e il teorema inverso di Morera nella teoria delle funzioni di variabili complesse. (Estr. da « Rendiconti della R. Acc. di Scien. fis. e mat. di Napoli ». Napoli, 1912. 8°.

PELLAT S. — Notice bibliographique sur les travaux de Henri Pellat. Paris, 1912. 8°.

PETRI L. — Ricerche sulle cause dei deperimenti delle viti in Sicilia. I. Contributo allo studio dell'azione degli abbassamenti di temperatura sulle viti in rapporto all'arricciamento. Roma, 1912. 8°.

PINCHERLE S. — Cesare Arzelà. Commemorazione. (Estr. dal « Rendiconto delle Sessioni della R. Accad. delle Scienze dell'Istit. di Bologna », 1911-12). Bologna, 1912. 8°.

PIROCCHI A. — Il latte scremato nell'alimentazione dei vitelli. VI, VII. (Estr. dagli « Annali della Istituz. agraria: dott. Andrea Ponti », vol. X). Milano, 1912. 8°.

PIZZETTI P. — Rilevamento ottico del Campanile. (Comm. tecnica per lo studio delle condizioni presenti del campanile di Pisa). (Estr. da « Annali della Soc. di Ingegneri ed Arch. Ital. », 1912). Roma, 1912. 4°.

POUTRIN D. — Les négrilles du centre africain. (Type sous-dolichocéphale). Contribution a l'étude des pygmées d'Afrique. (Extr. de l' « Antropologie », tom. XXII et XXIII). Paris, 1911-12, 8°.

QUARTAROLI A. — Della probabile azione enzimica nel promuovere accumulazione di acqua e pressioni osmotiche nei tessuti vegetali. (Estr. dai « Rend. R. Accad. dei Lincei », v. XVI, Cl. scien. fis.). Roma, 1907. 8°.

Record (the) of the Royal Society of London. London, 1912. 8°.

REINA V. — Le misure gravimetriche italiane. (Estr. dagli « Atti della Soc. Ital. per il Progr. delle Scienze », 1911). Roma, 1912. 8°.

RENYEN I. — Chimica organica: introduzione allo studio dei composti carboniosi. Trad. di Italo Giglioli. Napoli. 1888. 8°.

ROSE J. N. — Agave expatriata and other Agaves. (From the « Eleventh Annual Report of the Missouri botan. Garden »). Missouri, 1899. 8°.

ROSE J. N. — Agave Washingtonensis and other agaves. (From the « Ninth Ann. Report of the Missouri Botan. Garden ». Missouri, 1898. 8°.

SACCO F. — Fenomeni filoniani e pseudofiloniani nel gruppo dell'Argentera. (Estr. da « Atti della Soc. It. di Sc. Nat. », vol. L). Pavia, 1911. 8°.

SACCO F. — I ghiacciai antichi ed attuali delle Alpi marittime centrali. (Estr. da « Atti della Soc. Ital. di Sc. Nat. », vol. LI). Pavia, 1912. 8°.

SACCO F. — La courbe hypsographique de l'écorce terrestre. (Estr. da « Saggi di Astronomia Popolare »). Torino, 1912. 8°.

SACCO F. — La Puglia. Schema geologico. (Estr. dal « Boll. della Soc. Geol. Ital. » vol. XXX). Roma, 1911. 8°.

SACCO F. — L'esogenia quaternaria nel gruppo dell'Argentera. (Alpi Marittime). (Estr. da « Giornale di Geol. pratica ». An. IX). Perugia, 1912. 8°.

SACCO F. — Quintino Sella: cenni biografici. (Estr. dalla rivista « Il Valentino », nn. 2 e 3). Torino, 1911. 8°.

SACCO F. — La'vvenire della geometria applicata. (Estr. dalla Riv. mens. di Sc. Nat. « Natura », vol. III). Pavia, 1912. 8°.

SADERRA MASÓ M. — Seismotectonic lines in southern Luzon. (Repr. from « Monthly Bulletin of the Weather Bureau », nov. 1911). Washington, 1911. 4°.

SAULNIER G. — Le acque cloacali di Napoli e la loro utilizzazione. Napoli, 1905. 8°.

SCHAER EM. — Les télescopes en général et un télescope cassegrain de un mètre

de diamètre. (Extr. des « Archives des Scien. phys. et natur. », 4e per., tom. XXXIII). Genève, 1912. 8°.

SCHALLER J. G. — Beweis der Richtigkeit des grossen Fermatschen Satzes. Nebst Anhang. Grabow i. Meckl. Berlin, s. d. 8°.

SENDERENY J. B. — Déshydratation catalytique des alcools par voie sèche. Paris, 1912. 8°.

SERGI S. — Crania habessinica. Contributo all'antropologia dell'Africa orientale. Roma, 1912. 8°.

The *Signatures* in the first Journal-Book and the Charter-Book of the Royal Society. London, 1912. 4° gr.

SILVA G. — Osservazioni sulle comete 1911, *c*, *e*, *f*, *g*, fatte nella specola di Padova (Estr. da « Atti del R. Istit. Veneto di scienze, lettere ed arti », t. LXXI). Venezia. 1912. 8°.

SILVESTRI F. — Contribuzioni alla conoscenza dei Mirmecofili. II. Di alcuni Mirmecofili dell'Italia meridionale e e della Sicilia. (Estr. dal « Bollett. del Laborat. di Zoologia generale e agraria di Portici », vol. VI) Portici, 1912. 8°.

SILVESTRI F. — Materiali per la conoscenza dei parassiti della Mosca delle olive. III. Oecophyllembuòs neglectus *Silv.* (Estr. dal « Bollettino del Laboratorio di Zoologia gener. ed agraria della R. Scuola d'Agric. di Portici », vol. VI). Portici, 1912. 8°.

SILVESTRI F. — Tisanuri finora noti del Messico. (Estr. dal « Bollettino di Zool. della R. Scuola d'Agric. di Portici », vol. VI). Portici, 1912. 8°.

SILVESTRI F. — Contributo alla conoscenza del Rinchite dell'olivo. (*Rhynchites ruber* Fairm). Estr. dal « Bollett. del Laboratorio di Zoologia generale e a agraria in Portici », vol. VI). Portici, 1912. 8°.

SILVESTRI F. — Descrizione di un nuovo genere di Scolopendridae (Chilopoda) del Tonkino. (Estr. dal « Bollett del Laboratorio di Zoologia generale e agraria di Portici », 1911). Portici, 1911. 8°.

SÖDERBAUM H. G. — Jac. Berzelius Bref I: 1. Uppsala, 1912. 8°.

STAPPERS L. — Crustacés malacostracés. (Duc d'Orléans; Campagne Arctique de 1907). Bruxelles, 1911. 4°.

TARAMELLI T. — A proposito del giacimento carbonifero di Manno presso Lugano. (Estr. dai « Rend. del R. Ist. Lomb. di sc. e lett. », s. II, v. XLV). Milano. 1912. 8°.

TARAMELLI T. — La foresta e le sorgenti. (Estr. dal « Giorn. di geolog. pratica », An. X). Parma, 1912. 8°.

TARAMELLI T. — Il nubifragio del 21 e 22 agosto 1911 in Valtellina in relazione alle condizioni del suolo. (Estr. dal « Boll. della Soc. Geol. Italiana », vol. XXX). S. l. 1912. 8°.

VALLE G. — Beiträge zur Kenntnis der diskontinuierlichen Entladungen in gasverdünnten Räumen Auf. d. « Sitzung. der kais. Akad. der Wiss. im Wien. Math. nat. Kl. », (Bd. CXXI). Wien, 1912. 8°.

VILLANI N. — L'equazione di Fermat $x^n + y^n = z^n$, con dimostrazione generale. Lanciano, 1912. 8°.

Seduta del 1° dicembre 1912.

ABBATE (dott.) PACHA. — Encore le Canal Abbas II. Solution du problème des irragations en Egypte. Memorandum. Le Caire, 1912. 8°.

ABETTI G. — Ricerca sui moti propri in ascensione retta di 140 stelle. (Estr. dalle « Memorie della Società italiana delle scienze [detta dei XL] » serie 3a tom. XVII). Roma, 1910. 8°.

ARMELLINI G. — Sopra l'integrabilità delle equazioni differenziali della meccanica. (Estr. dai « Rend. della R. Accademia dei Lincei », Classe sc. fis., serie 5a, vol. XXI). Roma, 1912. 8°.

Chacón A. — La molécule cyclique. Une nouvelle hypothèse sur le benzène. Allotropie et polymérie. Montevideo, 1911. 8°.

De Toni G. B. — Frammenti Vinciani. Parte sesta. (Estr. dagli « Atti della Soc. dei natural. e matemat. di Modena », s. IV, vol. XIV). Modena, 1912. 8°.

De Toni G. B. — Intorno ad un erbario figurato del secolo XVI. (Estr. dagli « Atti della Soc. dei natural. e matemat. di Modena », s. IV, vol. XIV). Modena, 1912. 8°.

De Toni G. B. — Nuovi documenti sulla vita e sul carteggio di Bartolomeo Maranta, medico e semplicista del secolo XVI. (Estr. dagli « Atti del R. Istit. Veneto di scienze, lett., ed arti », t. LXXI) Venezia, 1912. 8°.

Fauvel P. — Annélides polychètes. (Duc d'Orléans. Campagne arctique de 1907). Bruxelles, 1911. 4°.

Favaro A. — Amici e corrispondenti di Galileo Galilei. XXIX. Vincenzo Viviani. (Estr. dagli « Atti del R. Istit. Veneto di scienze, lettere ed arti », t. LXXII). Venezia, 1912. 8°.

Geigel R. — Zur Mechanik der Kernteilung und der Befruchlung (Sonderabd. aus « Archiv für mikroskop. Anat. », Bd. 80). Bonn, 1912. 8°.

Hartley P. C. — Notes on Winterkilling of Forest trees. (Repr. from « Forest Club Ann. Univ. of Nebraska », vol. IV). Lincoln, Nebraska, 1912. 8°.

Leyst E. — Luftdruck und Sonnenflecken. (Vorgetr. in der « Sitzung », 1910). Moscou, 1912. 8°.

Liapounoff A. — Sur les figures d'équilibre peu différentes des ellipsoïdes d'une masse liquide homogène douée d'un mouvement de rotation. 3e Partie. St. Pétersbourg, 1912. 4°.

Libia (la) negli atti del Parlamento e nei provvedimenti del Governo. 1881-1912. (Collegio di scienze politiche e coloniali). Milano, 1912. 8°.

Lussana S. — Sul calore specifico dei liquidi a pressione costante per pressioni e temperature diverse. Ricerche sperimentali. (Estr. dal « Nuovo Cimento », s. VI, vol. IV). Pisa, 1912. 8°.

Lussana S. — Ueber den Einfluss von Druck und Temperatur auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen. (Sonderabd. aus « Zeitschrift für physikalische Chemie », t. LXXIX), Leipzig, 1912. 8°.

Reverdin F. — Analyse des matières colorantes organiques. (Extr. du « Compte-Rendu de la Commission internationale d'anal. au VIIIe Congrès de chimie appl. », 1912). Genève, 1912. 8°.

Saccardo P. A. — Cronologia della flora italiana, ossia Repertorio sistematico delle più antiche date ed autori del rinvenimento delle piante (Fanerogame e Pteridofite) indigene, naturalizzate e avventizie d'Italia, e della introduzione di quelle esotiche più comunemente coltivate da noi. Padova, 1909. 8°.

Stappers L. — Crustacés malacostracés. (Duc d'Orléans: Campagne Arctique de 1907). Bruxelles, 1911. 4°.

Taramelli T. — A proposito del giacimento carbonifero di Manno presso Lugano. (Estr. dai « Rend. del R. Istit. Lomb. di sc. », vol. XLV). Milano, 1912. 8°.

Traverso J. B. — Index Iconum Fungorum, enumerans corundem figuras omnes hucusque editas ab auctoribus sive antiquis sive recentioribus, vol. I, A-L; vol. II, M-Z. (Ex Saccardo « Sylloge fungorum », vol. XIX-XX). Patavii, 1910-1911. 8°.

Trelease W. — A dwarf form of « agave angustifolia ». (From the « Twenty-second annual Report of the Missouri Botanical Garden »). Missouri, 1901. 8°.

Trelease W. — An additional Tree-Yucca and one other species new to the United States. (From the « Twenty-second annual Report of the Missouri Botanical Garden »). Missouri, 1910. 8°.

Trelease W. — Miscellaneous observations on Yucca. Yucca gigantea. (From the « Ninth annual Report of the Missouri Botanical Garden »). Missouri, 1912. 8°.

Trelease W. — Revision of the agaves of the group « Applanatae ». (From the « Twenty-second annual Report of the Missouri Botanical Garden ») Missouri, 1910. 8°.

Trelease W. — Species in agave. (From the « Proceedings of the American Philosophical Society », vol. XLIX). Philadelphia, 1910. 8°.

Trelease W. — The agaves of lower California. (From the « Twenty-second annual Report of the Missouri Botanical Garden »). Missouri, 1911. 8°.

Trelease W. — « The epidendrum venosum », of Florida. (From the « Ninth annual Report of the Missouri Botanical Garden », 1898). Missouri, 1898. 8°.

Trelease W. — The Missouri dogbanes. (From the « Ninth annual Report of the Missouri Botanical Garden »). Missouri, 1912. 8°.

Trelease W. — The smallest of the century plants. (From the « Popular Science Monthly », 1910). s. l. nec d. 8°.

Walther v. Dyck. — Georg von Reichenbach. (Deutsches Museum Lebensbeschreibungen und Urkunden). München, 1912. 4°.

Seduta del 5 gennaio 1913.

Agamennone G. — Il disastroso terremoto nel bacino occidentale del mar di Marmara. (Estr. dalla « Riv. d'astronomia e scienze affini », a. VI). Torino, 1912. 8°.

Aloisi P. — Corussite ed anglesite di Rosseto (Elba). (Estr. dai « Processi verb. della Soc. tosc. di scienze natur. », 1912). Pisa, 1812. 8°.

Aloisi P. — Tremolite del Monte Perene (Elba). (Estr. dai « Proc. verb. della Soc. Tosc. di scienze natur. », 1912). Pisa, 1912. 8°.

Aloisi P. — Rocce dioritiche del monte Capanne (Elba). (Estr. dagli « Atti della Soc. tosc. di scienze natur. », Mem., vol. XXVIII). Pisa, 1912. 8°.

Amodeo F. — La riabilitazione del matematico napoletano Annibale Giordano. (Estr. dal vol. XLII degli « Atti della Accad. Pontaniana). Napoli, 1912. 8°.

Anatolij P. — Aritmetisceskoe rjescenie raxionaleneik uravnenij. Tiflis, 1912. vol.

Bassani F. — La ittiofauna del calcare cretaceo di capo d'Orlando presso Castellammare (Napoli). (Estr. dalle « Memorie della Soc. italiana delle scienze, detta dei XL », ser. 3ª, t. XVII). Roma, 1912. 8°.

Bianchi L. — Sui sistemi obliqui di Weingarten. Milano s. d. 8°.

Bouffal (de) A. F. — Deuxième démonstration complète du grand théorème de P. de Fermat. Varsovie, 1912. 8°.

Carnoy E. — Sur les travaux mathématiques de M. Ern. Lebon. Bergerac, s. d. 8°.

Chiavaro An. — Il XXXV Congresso annuale della Società dentaria americana di Europa. (American dental society of Europe). (Estr. dal « Giornale di corrispondenza pei dentisti », vol. XXXVII). Monza, 1908. 8°.

Chiavaro An. — Sui risultati lontani della resezio-disarticolazione della mascella inferiore, seguita da prostesi mandibolare. (Estr. dal « Bollett. della R. Accad. medica di Roma », a. XXXVII). Roma, 1911. 8°.

Chiavaro An. — La Federazione dentaria internazionale ed il « Premio internazionale Miller ». (Estr. dal « Giornale di corrisp. pei dentisti », vol. XXXVII). Monza, 1908. 8°.

Chiavaro An. — Sulla correzione di ano-

malie di posizione di denti negli adulti. (Sep.-Abdr. aus der « Deutschen zahnärztlichen Zeitung », 1912). s. l., 1912. fol.

CHIAVARO AN. — Ancora sull'insegnamento e l'esercizio professionale della odontoiatria e protesi dentaria nel Regno d'Italia. (Estr. dall'« Odonto-stomatologia », 1909). Napoli, 1909. 8°.

CHIAVARO A. — Colorazioni anormali delle urone dei denti. (Estr. dal Bollett. l'« Odonto-stomatologia », anno X). Napoli s. d. 8°.

CHIAVARO A. — Sulla piorrea alveolare. (Estr. dall' « Odonto-stomatologia », 1908).Napoli, 1908, 8°.

CHIAVARO A. — Il ripiantamento dei denti. (Estr. dal « Giornale di corrispondenza pei dentisti », vol. XXXVIII). Monza, 1909. 8°.

CHIAVARO A. — Odontoiatria conservativa. (Estr. dal « Giornale di corrispondenza pei dentisti », vol. XXXIII). Milano, s. d. 8°.

CHIAVARO A. — Cisti paradentarie. (Estr. dal « Giornale di corrispondenza dei dentisti », vol. XXXVII). Monza, 1908. 8°.

CHIAVARO A. — Storia e progressi dell'odontoiatria. (Estr. dal « Policlinico », vol. XIII-G). Roma, 1906. 8°.

CHIAVARO A. — L'arte di saldare in protesi dentaria. (Estr. dal giornale « La Stomatologia », 1904). Milano, 1904. 8°.

CHIAVARO A. — Due metodi (secco ed umido) per raffinare l'oro. (Estr. dal giornale « La Stomatologia », 1903). Milano, 1903. 8°.

CHIAVARO A. — Sui noduli della polpa. (Estr. dal giornale « La Stomatologia » 1903). Milano, 1904. 8°.

CHIAVARO A. — Sull'insegnamento e l'esercizio professionale della odontoiatria e protesi dentaria nel Regno d'Italia. (Estr. dal « Giornale di Corrispondenza pei dentisti », vol. 38). Monza, 1909. 8°.

CHIAVARO A. — Resezione e prostesi mandibolare. (Estr. dal « Bollettino della R. Accademia Medica di Roma », anno XXXVII). Roma, 1911. 8°.

CHIAVARO A. — Elementi di odontoiatria e di protesi mascellare e facciale, con prefazione del prof. F. Durante. Roma, 1908. 8°.

CHIAVARO A. — Cisti paradentarie e protesi delle ossa mascellari. Napoli, 1905. 8°.

CHIAVARO A. — Terminologia dentaria. (Estr. dal « Giornale di Corrispondenza pei dentisti », vol XXXVIII). Monza, 1910. 8°.

CHIAVARO A. — I denti: nozioni moderne e consigli pratici. Roma, s. d. 8°.

CHIAVARO A. — Programma del corso di elementi di odontoiatria, protesi dentaria e clinica odontoiatrica. (Estr. dal « Giornale di Corrispond. pei dentisti », vol. XXXIV) Monza, 1905. 8°.

D'ACHIARDI G. — Il minerale ferrostannifero di Campiglia Marittima. (Estr. dalla « Rassegna mineraria, metallurgica e chimica », vol. XXXVII). Torino, 1912. 8°.

D'ACHIARDI G. — Rosasit. Amorph? (Sonderald. aus d. « Handbuch der Mineralchemie », Band I). s. l. neque d. fol.

D'ACHIARDI G. — Die Hydrate des Magnesiumcarbonats. (Sonderald. aus « Handbuch der Mineralchemie », Band. I). Dresden, 1911. 8°.

D'ACHIARDI G. — Antofillite di S. Piero in Campo (Elba). Pisa, 1912, 8°.

D'ACHIARDI G. — Minerali dei marmi di Carrara. Minerale di rame. (Estr. degli « Atti della Società Toscana di Scienze Naturali: Proc. verb. », vol. XX). Pisa, 1911. fogl.

D'ERASMO G. — Il Saurorhamphus Freyeri Heckel degli scisti bituminosi del Carso triestino (Comen, Malidol e Vucigrad). (Estr. dal « Bollett. della Società Adriatica di Scienze Naturali », vol. XXVI, parte 1ª). Trieste, 1912. 8°.

D'ERASMO G. — Appunti sui fossili del Monte Libano illustrati da Oronzo Gabriele Costa. Perugia, 1912. 8°.

EULERI LEON. — Opera omnia, series I. Opera Mathematica, vol. XX. Lipsiae et Berolini, 1912. 8°.

Fermat P. d. — (Oeuvres de), tom. 4.ème. Paris. 1912, 4°.

Fusari R. — Compendio di anatomia umana, voll. I, II. Torino, 1913. 8°.

Guelpa G. — La méthode Guelpa (désintoxication de l'organisme); par l'Auteur. Applications de cette méthode dans l'alcoolisme et les empoissonnements, par Oscar Jennings. Paris, 1913. 8°.

Hayata B. — Icones plantarum Formosanarum nec non et contributiones ad floram Formosanam. Fasciculus 1°. Taihoku, 1911. 8°.

Lebon Ern. — Henri Poincaré: biographie, bibliographie analytique des écrits. Paris, 1912. 8°.

Lectures delivered at the celebration of the twentieth anniversary of the foundation of Clark University under the auspices of the Department of Physics by Vito Volterra, Ernest Rutherford, Robert Williams Wood, Carl Barcy. Worcester, Mass., 1912. 8°.

Leitmeier H. — Die Hydrate des Magnesiumcarbonats. (Estr. d. « Handbuch der mineralchemie », Band I). Dresden, 1911. 8°.

Manasse Ern. — Ricerche petrografiche e mineralogiche sul Monte Arco (Isola d'Elba). Estr. d. « Atti della Soc. Toscana di Sc. Nat. », vol. XXVIII). Pisa, 1912. 8°.

Martelli Al. — L'Isola di Ustica (Studio geologico-petrografico). (Estr. dalle « Memorie della Società italiana delle Scienze, detta dei XL », serie 3ª, tom. XVII). Roma, 1912. 8°.

Martinengo E. — Duca Sigismondo Castromediano. Cenni biografici. Salò, 1913. 8°.

Melzi P. C. — Le correnti telluriche in relazione coi terremoti. (Estr. dalla « Rivista di Astronomia e Scienze affini », anno VI, 1912). Torino, 1912. 8°.

Oeschner de Coninck W. F. — Exposé et resumé des recherches sur l'Uranium et ses composés. Montpellier, 1912. 8°.

Pascal Ern. — Enrico Poincaré. Commemorazione. (Estr. dal « Rend. della R. Accademia delle Scien. fis. e matem. di Napoli, 1912). Napoli, 1912. 8°.

Picard Em. — Oeuvres de Charles Hermite, tom. III. Paris, 1912. 8°.

Rivas Mateos M. — Discurso leido en la solemne inauguraciòn del Curso Académico de 1912 à 1913. Madrid, 1912. 8°.

Tordelli Em. Ang. — Nuova scoperta scientifica. Teoria universale della repulsione del calore solare e planetario. Roma, 1912. 8°.

Vejdovsky F. — Zum Problem der Vererbungsträger. Prag, 1911-1912. 4°.

Volterra V. — Sur les équations intégro-différentielles et leurs applications. (Estr. des « Acta mathematica », t. 35). Uppsala, 1912. 4°.

Volterra V. — Leçons sur l'intégration des équations differencielles aux dérivées partielles, professées à Stochkolm. Paris, 1912. 4°.

Walter G. Kent. — An appreciation of two great workers in hydraulics. Giovanni Batt. Venturi, born 1746; Clemens Herschell, born 1842. London, 1912. 8°.

MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

PERSONALE ACCADEMICO

CONCORSI A PREMI

PRESENTAZIONE DI LIBRI

CORRISPONDENZA

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 2 febbraio 1913.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

(Segue in terza pagina)

(*) Questa Nota sarà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 16 febbraio 1913.* N. 4.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 febbraio 1913.

Volume XXII.° — Fascicolo 4°

1° Semestre.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademiadei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità, sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

I. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agl autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 febbraio 1913.

P. Blaserna Presidente

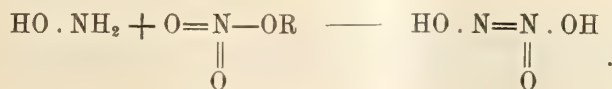
MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

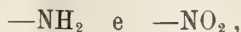
Chimica. — *Considerazioni ed esperienze sulla costituzione degli azossicomposti.* Nota I^a del Socio Angelo Angeli.

In questi ultimi anni vennero fatte a questa Accademia diverse comunicazioni sopra questo argomento, le quali si riferiscono a ricerche eseguite in gran parte insieme coi dottori Luigi Alessandri, Bruno Valori e Mario Ajazzi-Mancini; e siccome i fatti trovati sono oramai numerosi, così giudico opportuno di riunirli in questa Nota, allo scopo principalmente di poter meglio coordinare e discutere i risultati delle esperienze finora eseguite.

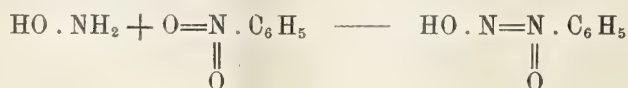
Alcuni prodotti che hanno struttura analoga a quella degli azossicomposti aromatici.

Come ho avuto occasione di riferire a suo tempo, gli eteri dell'acido nitrico, in presenza di etilato sodico, reagiscono sull'idrossilammina in modo analogo agli eteri degli acidi carbossilici, per dare il sale sodico dell'*acido nitroidrossilamminico*:

$$HO.NH_2 + O{=}\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{N}{-}OR \quad \text{——} \quad HO.N{=}\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{N}.OH \; .$$

Siccome si tratta di un processo di condensazione che si compie essenzialmente fra i due residui

$$-NH_2 \quad \text{e} \quad -NO_2\,,$$

era chiaro che una reazione analoga era da aspettarsi che avvenisse anche fra idrossilammina ed i veri nitroderivati, ovvero anche fra amminocomposti ed eteri dell'acido nitrico. L'esperienza ha sùbito confermato le mie previsioni.

Idrossilammina e nitrobenzolo infatti, in presenza di etilato sodico, si combinano con tutta facilità, per dare un prodotto che io ho riguardato come l'*ossima del nitrobenzolo*

$$\begin{array}{ccc} HO\,.\,NH_2 + O{=}\underset{\underset{\displaystyle O}{\Vert}}{N}\,.\,C_6H_5 & \text{——} & HO\,.\,N{=}\underset{\underset{\displaystyle O}{\Vert}}{N}\,.\,C_6H_5 \end{array}$$

ma che d'altra parte si dimostrò identico a la cosiddetta nitrosofenilidrossilammina ottenuta per la prima volta da Wohl ([1]) e, poco dopo, da E. Bamberger ([2]), per azione dell'acido nitroso sopra la fenilidrossilammina:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \diagdown \\ \qquad\quad NH + HO\,.\,NO \\ (HO) \diagup \end{array} \quad \text{——} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 \diagdown \\ \qquad\quad N\,.\,NO\,. \\ (HO) \diagup \end{array}$$

Ma più avanti dirò per quali ragioni si debba preferire la formola di struttura da me proposta per questa sostanza.

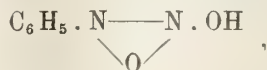
Reciprocamente, io ho trovato pure che anche anilina e nitrato di etile reagiscono in modo perfettamente analogo, sebbene il processo sia assai più lento:

$$C_6H_5\,.\,NH_2 + O{=}\underset{\underset{\displaystyle O}{\Vert}}{N}\,.\,OR \quad \text{——} \quad C_6H_5\,.\,N{=}\underset{\underset{\displaystyle O}{\Vert}}{N}\,.\,OH\,,$$

per dare i sali dell'*acido diazobenzolico*, che rappresenta la forma tautomera della fenilnitrammina:

$$C_6H_5\,.\,NH\,.\,NO_2\,.$$

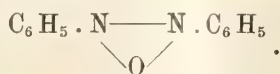
Ora, siccome taluni chimici attribuiscono all'acido diazobenzolico la forma ([3])

$$\begin{array}{c} C_6H_5\,.\,N \text{——} N\,.\,OH \\ \diagdown_{O} \diagup \end{array}\,,$$

([1]) Berliner Berichte, *27*, pag. 1435.

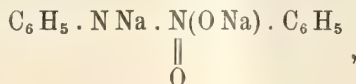
([2]) Ibid., *27*, pag. 1553.

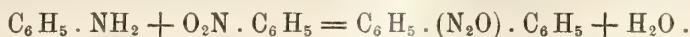
([3]) Hantzsch, Berliner Berichte, *35*, pag. 258

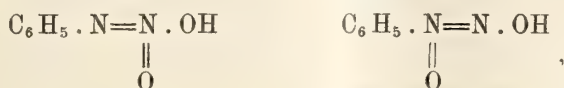
che Bamberger e Baudisch [1] vorrebbero assegnare perfino alla stessa nitrosofenilidrossilammina (nel qual caso si finirebbe con l'attribuire una stessa struttura a due prodotti completamente diversi), subito si vede che queste sostanze stanno in rapporto molto stretto con gli *azossicomposti aromatici*, nei quali pure, in modo del tutto arbitrario perchè mancante di ogni base sperimentale, viene ammessa l'esistenza dell'anello:

$$C_6H_5 . N\text{——}N . C_6H_5 \quad (\text{ponte } O) \; .$$

Ammesse perciò vere le formole da me prima stabilite, ne veniva la conseguenza che anche all'azossibenzolo doveva aspettarne una analoga.

Ed anche quest'altra mia supposizione ha sùbito avuto una certa conferma, giacchè, facendo agire l'anilina sul nitrobenzolo, in presenza di sodio metallico, ho avuto un sale sodico, probabilmente della forma

$$C_6H_5 . N Na . \underset{\overset{\|}{O}}{N}(O Na) . C_6H_5 \; ,$$

il quale in presenza di acqua in parte viene idrolizzato nei suoi componenti, anilina e nitrobenzolo, ed in parte si trasforma in azossibenzolo:

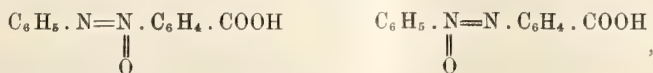
$$C_6H_5 . NH_2 + O_2N . C_6H_5 = C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_5 + H_2O \; .$$

Per analogia alle formole da me proposte per le sostanze precedenti [2]

$$C_6H_5 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}{=}N . OH \qquad C_6H_5 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}{=}N . OH \; ,$$

([1]) Berliner Berichte, *42*, pag. 3572.

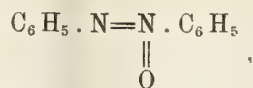
([2]) L'acido diazobenzolico fornisce l'O-etere, identico a quello che si ha anche dal sale d'argento. In buona armonia con queste formole stanno anche i valori delle costanti di affinità di queste sostanze, determinati da Hantzsch (Berliner Berichte, *35*, pag. 266);

acido diazobenzolico $K = 2{,}3 . 10^{-5}$
nitrosofenilidrossilammina $K = 5 . 10^{-6}$.

Il primo è un acido circa quattro volte più forte della seconda. Una stessa differenza era da aspettarsi per i due acidi da noi preparati:

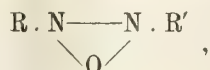
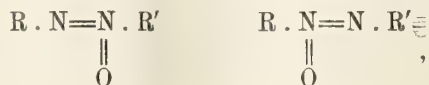
$$C_6H_5 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}{=}N . C_6H_4 . COOH \qquad C_6H_5 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}{=}N . C_6H_4 . COOH \; ,$$

ma la loro grande insolubilità in acqua non ha permesso di sottoporli a misure di conducibilità elettrica.

ne veniva la conseguenza che anche all'azossibenzolo ordinario si dovesse attribuire la struttura:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . N{=}N . C_6H_5 \\ \quad\ \| \\ \quad\ O \end{array} ,$$

e perciò ho sùbito cercato di verificare in altro modo e, più sicuro, l'esattezza delle mie vedute. Era evidente che per portare qualche luce in favore dell'una o dell'altra ipotesi era necessario di prendere in attento esame gli *azossicomposti misti*, vale a dire quelli che contengono due radicali diversi, i quali dovevano esistere in *una sola forma* secondo lo schema finora usato:

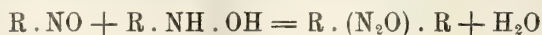
$$\begin{array}{c} R . N\text{——}N . R' \\ \diagdown_{O}\diagup \end{array} ,$$

ovvero di *due forme diverse*:

$$\begin{array}{c} R . N{=}N . R' \\ \| \\ O \end{array} \qquad \begin{array}{c} R . N{=}N . R' \\ \| \\ O \end{array} ,$$

se erano esatte le considerazioni da cui sono partito.

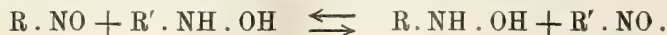
Ma a questo punto mi sono imbattuto in difficoltà che in sulle prime mi si erano presentate come insormontabili, giacchè gli azossicomposti misti erano sostanze difficilmente accessibili, e poi perchè era possibile attuarli in una maniera soltanto, la quale in ogni caso aveva condotto ad una sola delle forme eventualmente possibili.

Il metodo proposto da Bamberger (¹), che consiste nel far reagire i nitrosoderivati sulle corrispondenti idrossilammine:

$$R . NO + R . NH . OH = R . (N_2O) . R + H_2O$$

e che si presta così bene ed è di indole così generale, più non si applica quando sopra un dato nitrosoderivato si faccia reagire una idrossilammina contenente un radicale diverso; invece di ottenere l'azossicomposto misto, si perviene al miscuglio di due azossicomposti a radicali eguali:

$$2R . NO + 2R' . NH . OH \longrightarrow R . (N_2O) . R + R' . (N_2O) . R' ,$$

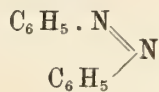
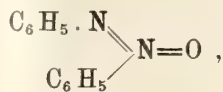
il quale fatto molto probabilmente, è dovuto ad una precedente trasformazione che si potrà rappresentare per mezzo dello schema:

$$R . NO + R' . NH . OH \leftrightarrows R . NH . OH + R' . NO .$$

Per tutte queste ragioni ho dovuto incominciare dallo stabilire un

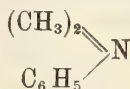
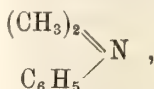
(¹) Berliner Berichte, *30*, pag. 2278.

che permettesse di preparare queste sostanze per altra via, e che fosse anche di applicazione generale.

Comparando un azoderivato con il corrispondente azossicomposto, secondo la formola da me data:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . N \\ C_6H_5 \end{matrix} \rangle N \qquad \begin{matrix} C_6H_5 . N \\ C_6H_5 \end{matrix} \rangle N{=}O ,$$

azobenzolo — azossibenzolo

subito si comprende che le due sostanze dovevano stare fra di loro nello stesso rapporto di una ammina terziaria con il rispettivo ossido:

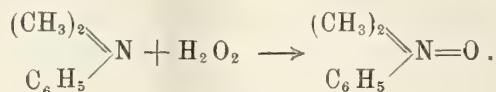
$$\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} \rangle N \qquad \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} \rangle N ,$$

dimetilanilina — ossido di dimetilanilina

E perciò era da aspettarsi che, seguendo un processo analogo, anche gli azossicomposti si dovessero poter preparare per ossidazione dei corrispondenti azoderivati. Esaminando però i lavori originali che risguardano questo argomento, ho sùbito notato che i dati in proposito sono quanto mai scarsi ed incerti, e che in ogni caso si tratta di ossidazioni energiche, compiute per mezzo di ossidanti forti ed a temperature elevate. Così, a proposito dell'ossidazione dell'azobenzolo si trova questo solo accenno di H. Petriew (1), che risale all'anno 1873: « ossidando l'azobenzolo in soluzione acetica con acido cromico a 150-250° si ottiene azossibenzolo ». Per i composti che Willgerodt (2) ottenne per azione dell'acido nitrico fumante sopra alcuni azoderivati, e che egli riguardava come azossicomposti, venne in seguito riconosciuto che ad essi spetta una costituzione del tutto diversa (3). La reazione procede meglio in un caso studiato da Werner e Stiasny (4), i quali, facendo reagire l'acido nitrico rosso e fumante sul pardinitroazobenzolo, hanno ottenuto il paradinitroazossibenzolo. Si comprende subito, però, che per questo mezzo si può pervenire solamente a derivati nitrici; e, come si vedrà più avanti, non si sarebbe egualmente raggiunto lo scopo, giacchè, come abbiamo trovato poi, i

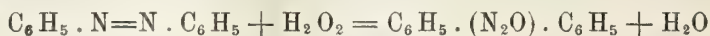
(1) Berliner Berichte, *6*, pag. 557.
(2) Journal für pr. Chem., (2) *44*, pagg. 77 e seg.
(3) Ibid. (2) *55*, pag. 395.
(4) Berliner Berichte, *32*, pag. 3256.

reattivi troppo energici, quali l'acido cromico e l'acido nitrico fumante, possono in alcuni casi trasformare un azossicomposto nella sua forma isomera.

Allora sono andato in cerca di un processo di ossidazione più mite, che si compiesse a bassa temperatura e che, in seguito a reazioni secondarie, non desse origine a prodotti di sostituzione, come nel caso studiato da Werner e Stiasny; e mi è stato possibile di raggiungere lo scopo applicando precisamente agli azoderivati il metodo che permette di ossidare le ammine terziarie negli ossidi corrispondenti, e che, come è noto, consiste nell'impiego dell'acqua ossigenata:

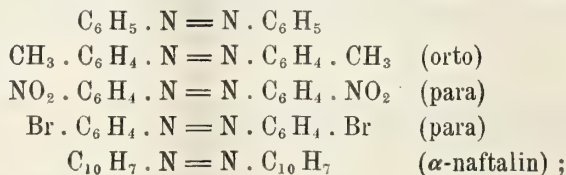
$$\begin{matrix}(CH_3)_2 \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!N + H_2O_2 \longrightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2 \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!N{=}O\,.$$

Ho sciolto infatti l'azobenzolo in acido acetico glaciale, ed alla soluzione ho aggiunto eccesso di acqua ossigenata al 30 °/₀ (per queste ricerche venne sempre adoperato il peridrol della Casa Merck di Darmstadt). Il liquido, dapprima rosso, dopo qualche giorno, a temperatura ordinaria, è diventato giallo chiaro; e ciò significa che l'ossidazione è compiuta. Riscaldando invece a b. m., la reazione, naturalmente, procede molto più rapida, tanto che basta solo qualche ora per vederla effettuata. Si versa allora in acqua la soluzione acetica e così, si separa l'azossibenzolo purissimo, identico a quello ordinario. Non ho potuto notare la formazione dell'isomero descritto da A. Reissert [1]. L'ossidazione è completa.

Stabilito, così, che l'ossidazione dell'azobenzolo:

$$C_6H_5\,.\,N{=}N\,.\,C_6H_5 + H_2O_2 = C_6H_5\,.\,(N_2O)\,.\,C_6H_5 + H_2O$$

procede in modo netto e quantitativo, ho fatto subito alcuni saggi per determinare se la reazione è di indole generale. L'esperienza è stata favorevole; e perciò abbiamo senz'altro incominciato dal verificare che:

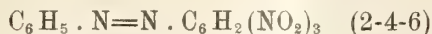
Gli azoderivati simmetrici forniscono, per ossidazione, una sola forma di azossicomposti.

A tale scopo, vennero trattati con acqua ossigenata, e sempre in soluzione acetica, i seguenti azoderivati simmetrici:

$$\begin{array}{rl} C_6H_5\,.\,N = N\,.\,C_6H_5 & \\ CH_3\,.\,C_6H_4\,.\,N = N\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3 & \text{(orto)} \\ NO_2\,.\,C_6H_4\,.\,N = N\,.\,C_6H_4\,.\,NO_2 & \text{(para)} \\ Br\,.\,C_6H_4\,.\,N = N\,.\,C_6H_4\,.\,Br & \text{(para)} \\ C_{10}H_7\,.\,N = N\,.\,C_{10}H_7 & (\alpha\text{-naftalin})\ ; \end{array}$$

[1] Berliner Berichte, *42*, pag. 1364.

ed in ogni caso gli azossicomposti si dimostrarono perfettamente identici a quelli già noti, e perciò preparati secondo i metodi precedentemente seguìti [1].

A questo riguardo dirò fin da ora che la velocità di ossidazione varia in modo notevole, a seconda della natura dei residui aromatici presenti nella molecola. Mentre con l'azobenzolo ordinario e coi suoi derivati bromurati, carbossilico e solfonico, operando a caldo, l'ossidazione è completa in un intervallo di tempo che va da una a poche ore, col paranitroazobenzolo procede molto più lenta e diviene lentissima nel caso del parabinitroazobenzolo, tanto che sono necessari parecchi giorni di riscaldamento, non solo, ma bisogna anche aggiungere, di quando in quando, nuovo acido acetico ed acqua ossigenata, perchè il liquido evapora e l'ossidante si scompone. Non tutti i derivati nitrici però si comportano nello stesso modo, giacchè nel caso del trinitro-composto

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_2(NO_2)_3 \quad (2\text{-}4\text{-}6)$$

essa procede nuovamente rapida, ed in seguito diremo anche per quale probabile causa ciò avvenga.

Ancora non abbiamo stabilito se il processo di ossidazione sia determinato direttamente dall'acqua ossigenata. In soluzione acetica, esso procede sempre nello stesso modo; ma quando abbiamo tentato di ossidare l'acido:

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . SO_3H \quad (\text{para})$$

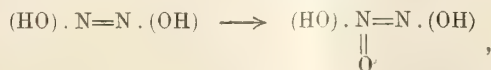
in soluzione acquosa (perchè solubilissimo in acqua) ed a caldo, il liquido si è annerito, e si ottenne un prodotto sciropposo che non volle cristallizzare. Invece, in soluzione acetica, anche a caldo, si ottenne nettamente l'azossicomposto corrispondente, e ciò condurrebbe a supporre che acqua ossigenata ed acido acetico reagiscano dapprima fra di loro per dare l'acido peracetico,

$$CH_3 . CO_3H ,$$

scoperto da Adolfo von Baeyer e V. Villiger [2] e studiato recentemente da I. d'Ans e W. Frey [3]; ed indurrebbe anche a ritenere che sia precisamente questa la sostanza che ossida gli azoderivati, forse in seguito alla intermedia formazione di un sale dell'acido perossigenato:

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_5 + CH_3 . CO_3H = C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_5 + CH_3 . CO_2H .$$

[1] Ho già iniziato esperienze per vedere se è possibile anche di ossidare l'acido iponitroso nell'acido nitroidrossilamminico da me scoperto:

$$(HO) . N{=}N . (OH) \longrightarrow (HO) . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . (OH) ,$$

[2] Berliner Berichte, *33*, pag. 2483.

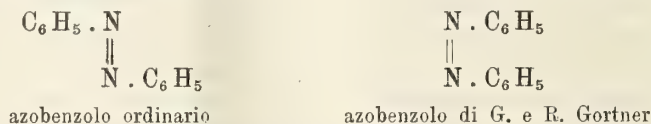
[3] Ibid., *45*, pag. 1845.

I liquidi infatti hanno l'odore pungentissimo, caratteristico dell'acido peracetico.

Sùbito dirò che, giovandosi di opportune reazioni, è stato anche possibile ottenere azoderivati isomeri [1] ed anche azossicomposti isomeri [2]; ma, senza dubbio, si tratta di forme che si devono considerare come stereoisomere, giacchè l'una si può facilmente trasformare nell'altra, con l'ausilio dei soliti mezzi che vengono adoperati in questi casi, quali piccolissime quantità di alogeni o di acidi alogenati, innalzamento di temperatura, ecc.

Così per l'azobenzolo sono conosciute le due forme, alle quali Bruni [3] ha assegnato la configurazione:

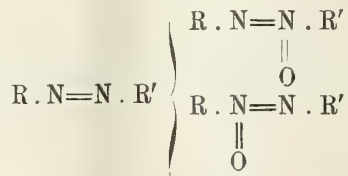
$$\begin{array}{ll} C_6H_5\,.\,N & \\ \quad\;\; \Vert & \\ \quad\;\; N\,.\,C_6H_5 & \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} N\,.\,C_6H_5 \\ \Vert \\ N\,.\,C_6H_5 \end{array}$$

azobenzolo ordinario — azobenzolo di G. e R. Gortner

i quali corrisponderanno ai due azossibenzoli:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,.\,N \\ \qquad\;\; \Vert \\ \quad O{=}N\,.\,C_6H_5 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} \quad\;\; N\,.\,C_6H_5 \\ \quad\;\; \Vert \\ O{=}N\,.\,C_6H_5 \end{array}$$

Una volta stabiliti questi fatti, che per noi erano di importanza fondamentale, abbiamo esteso lo studio agli azoderivati asimmetrici: e qui abbiamo dovuto superare nuove difficoltà, giacchè gli azossicomposti misti, come si è già detto, sono noti in numero quanto mai limitato, e, naturalmente, sempre in una forma sola. Se nel caso delle ammine terziarie, che contengono un solo atomo di azoto, è possibile un solo ossido, prescindendo dai casi di stereoisomeria studiati da Meisenheimer [4], è chiaro che agli azoderivati asimmetrici, che contengono due atomi di azoto, secondo le nostre vedute, dovevano corrispondere due diverse forme di ossido, vale a dire due differenti azossicomposti:

$$R\,.\,N{=}N\,.\,R' \left\{ \begin{array}{l} R\,.\,N{=}\overset{\displaystyle O}{\underset{}{N}}\,.\,R' \\ R\,.\,\overset{}{N}{=}N\,.\,R' \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} R\,.\,N{=}N\,.\,R' \\ \qquad\quad\;\; \Vert \\ \qquad\quad\;\; O \end{array} \qquad \begin{array}{l} R\,.\,N{=}N\,.\,R' \\ \quad\;\; \Vert \\ \quad\;\; O \end{array}$$

che dovevano anche presentare un comportamento chimico diverso. Anche in questo caso ho potuto constatare che, conformemente a quanto avevo preveduto,

(1) Journal Ann. Chem. Soc., *32*, pag. 1294

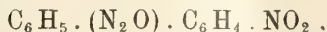
(2) Berliner Berichte, *42*, pag. 1364.

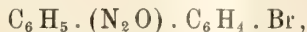
(3) Memorie Lincei, vol. IX. fasc. 3°, pag. 61.

(4) Liebig's Annalen, *385*, pag. 117.

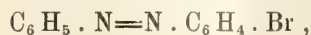
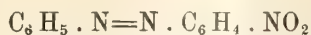
AGLI AZODERIVATI ASIMMETRICI
CORRISPONDONO DUE DIFFERENTI AZOSSICOMPOSTI.

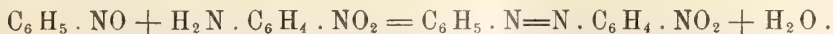
Allo scopo di semplificare la ricerca, per le nostre esperienze siamo partiti da due dei più facilmente accessibili azossibenzoli misti: il paranitroazossibenzolo di Zinin, che fonde a 152°,

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . NO_2 ,$$

ed il parabromoazossibenzolo,

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . Br ,$$

che noi stessi preparammo per la prima volta, facendo reagire il bromo sopra l'azossibenzolo: purissimo, fondeva a 73°.

Si trattava perciò di vedere se per ossidazione degli azoderivati corrispondenti,

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2$$
$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . Br ,$$

si perveniva alla stessa sostanza, oppure ad un isomero, ovvero, ancora, ad un miscuglio di due forme diverse. Il primo di questi due azoderivati non era ancora noto; ma facilmente l'ottenemmo giovandoci dell'elegante sintesi di A. von Baeyer, che consiste nel far reagire il nitrosoderivato sopra l'ammina:

$$C_6H_5 . NO + H_2N . C_6H_4 . NO_2 = C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2 + H_2O .$$

Si presenta in lamine rosse, che rassomigliano all'azobenzolo e fondono a 135°.

L'ossidazione con acqua ossigenata, nel modo prima descritto, ci condusse ben presto al risultato desiderato, perchè:

1°) dal paranitroazobenzolo si ebbe un paranitroazossibenzolo differente da quello di Zinin;

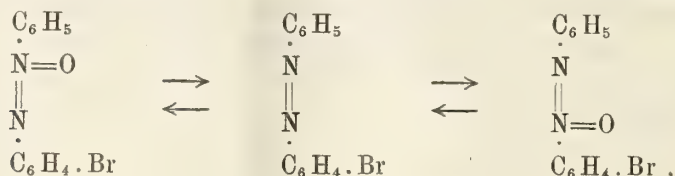
2°) dal parabromoazobenzolo si ebbe un miscuglio di due azossicomposti, vale a dire un parabromoazossibenzolo che fonde a 73° ed identico a quello cui prima si è accennato, assieme ad un isomero, meno solubile e che fonde a 94°. Entrambe queste due coppie, per riduzione, conducono agli azocomposti di partenza.

Gli stessi fatti si sono ripetuti nell'ossidazione di tutti gli altri azoderivati asimmetrici, come si vedrà meglio più avanti.

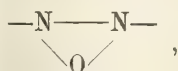
I nuovi isomeri hanno un comportamento chimico che è fra di loro completamente diverso e non si possono trasformare gli uni negli altri utilizzando soliti mezzi che a questo scopo vengono adoperati nel caso degli

stereoisomeri. In due casi ci è riuscito di trasformare uno degli isomeri nell'altro: ma l'inverso non ci fu possibile; ma qui si tratta, senza dubbio, di processi di ossidazione, perchè dovemmo ricorrere all'impiego dell'acido cromico.

Passando attraverso l'azocomposto, la trasformazione si può effettuare facilmente:

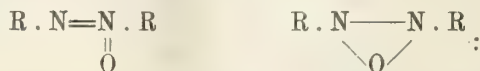
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ N{=}O \\ \| \\ N \\ C_6H_4.Br \end{matrix} \quad \begin{matrix} \longrightarrow \\ \longleftarrow \end{matrix} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ N \\ \| \\ N \\ C_6H_4.Br \end{matrix} \quad \begin{matrix} \longrightarrow \\ \longleftarrow \end{matrix} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ N \\ \| \\ N{=}O \\ C_6H_4.Br \end{matrix} \; ,$$

ma, come si vede, non si tratta di una trasformazione diretta.

È ben vero che coloro i quali malvolentieri si rassegnano ad abbandonare lo schema finora preferito:

$$\begin{matrix} -N & \text{—} & N- \\ & \diagdown O \diagup & \end{matrix} \; ,$$

potrebbero anche pensare che ai nuovi isomeri da me scoperti sieno anche da attribuirsi le due formole:

$$\begin{matrix} C_6H_5\,.\,N{=}N\,.\,C_6H_4\,.\,R \\ \| \\ O \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5\,.\,N \text{——} N\,.\,C_6H_4\,.\,R \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} \; ,$$

ma tale supposizione è, senz'altro, da escludersi, giacchè le stesse due formole di struttura sarebbero egualmente possibili anche nel caso di due residui aromatici eguali:

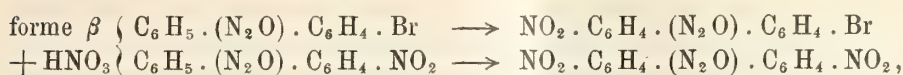
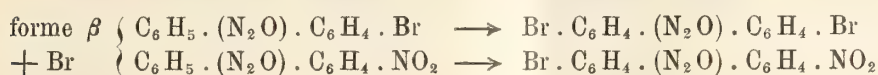
$$\begin{matrix} R\,.\,N{=}N\,.\,R \\ \| \\ O \end{matrix} \qquad \begin{matrix} R\,.\,N \text{——} N\,.\,R \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} \; :$$

il che è in contraddizione coi risultati delle nostre esperienze.

Il comportamento dei nuovi isomeri e la trasposizione di Wallach.

Siccome si tratta sempre di differenze dello stesso genere, consideriamo uno dei casi più semplici, quello del parabromoazossibenzolo, che fonde a 73° (aghi giallo-chiari) e che indicherò con forma α, e quello dell'isomero, che fonde a 94° (lamine splendenti, dello stesso colore) e che chiamerò forma β. La differenza nel punto di fusione, come si vede, è notevole; e del pari notevole è la loro differenza di solubilità. La forma che fonde ad una temperatura più

alta, è meno solubile dell'altra; entrambe cristallizzano nel sistema trimetrico ma *non sono isomorfe*; la forma β, esposta alla luce, diviene facilmente gialla e poi bruna (forse perchè si trasforma in un ossiazocomposto isomero) e la forma α, si colora con molto maggiore difficoltà. Il paranitroazossibenzolo di Zinin (forma α) rimane perfettamente inalterato anche se esposto per settimane e mesi al sole dell'estate; l'isomero da noi scoperto, invece (forma β), si colora in rosso dopo pochi minuti: e, dopo qualche giorno di esposizione al sole, assume l'aspetto della polvere di minio. Non si tratta però di un caso di fototropia. Il colore rosso non è solubile negli alcali, e ciò rende poco probabile che, sia formato un ossiazocomposto. Anche rispetto ai diversi reattivi, il contegno delle coppie di isomeri è completamente diverso. Le forme β, per trattamento con bromo, ovvero con acido nitrico (d = 1.45), forniscono, rispettivamente, parabromo, ovvero paranitroderivati:

$$\text{forme } \beta + Br \begin{cases} C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . Br \longrightarrow Br . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4 . Br \\ C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . NO_2 \longrightarrow Br . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4 . NO_2 \end{cases}$$

$$\text{forme } \beta + HNO_3 \begin{cases} C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . Br \longrightarrow NO_2 . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4 . Br \\ C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . NO_2 \longrightarrow NO_2 . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4 . NO_2 , \end{cases}$$

Invece, le forme α, a parità di condizioni, si mantengono perfettamente inalterate.

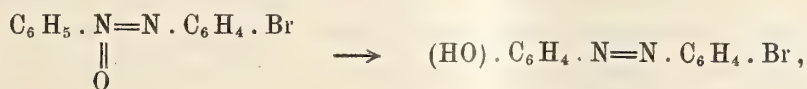
È noto che l'azossibenzolo, come molti anni or sono ha scoperto Wallach [1], per azione dell'acido solforico concentrato, facilmente subisce una trasposizione intramolecolare, trasformandosi nell'isomero p-ossiazobenzolo:

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4(OH) ,$$

e partendo dal concetto che le forme isomere da noi scoperte differissero fra di loro per la diversa posizione dell'atomo di ossigeno:

$$\underset{\text{forma } \alpha}{C_6H_5 . \underset{\substack{\| \\ O}}{N}{=}N . C_6H_4 . Br} \qquad \underset{\text{forma } \beta}{C_6H_5 . N{=}\underset{\substack{\| \\ O}}{N} . C_6H_4 . Br} ,$$

io mi aspettavo che, per tale trattamento solo la forma α dovesse subire questa interessante trasposizione [2],

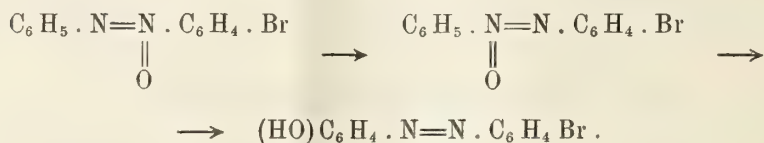
$$C_6H_5 . \underset{\substack{\| \\ O}}{N}{=}N . C_6H_4 . Br \longrightarrow (HO) . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . Br ,$$

[1] Berliner Berichte, *13*, pagg. 525 e seg.

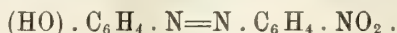
[2] Questa trasposizione rammenta anche la trasformazione della fenilidrossilammina in para-amminofenolo.

e perciò speravo anche di avere nelle mani un mezzo che permettesse, senz'altro, di fissare la loro struttura.

In realtà, la reazione procede in maniera assai piana e si ottiene il parabromoparaossiazobenzolo identico a quello già noto; ma, d'altra parte, abbiamo sùbito potuto constatare che anche la forma β reagisce nello stesso modo, giacchè, per trattamento a caldo con acido solforico concentrato, essa pure fornisce l'identico bromoossiazobenzolo. Ciò rende molto probabile che, per azione dell'acido solforico concentrato, in una prima fase, una delle forme si trasformi nell'altra, per migrazione dell'atomo di ossigeno:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 . \overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{N}}{=}N . C_6H_4 . Br & \longrightarrow & C_6H_5 . N{=}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{N}} . C_6H_4 . Br \longrightarrow \end{array}$$

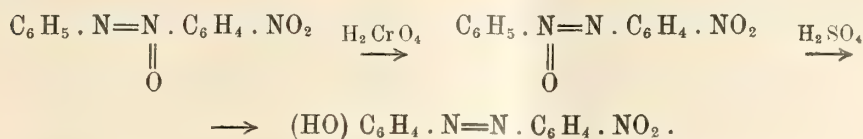
$$\longrightarrow \quad (HO)C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4Br .$$

Alla stessa conclusione sono venuto anche studiando l'azione dell'acido nitrico sopra i due paranitroazossibenzoli isomeri; per trattamento con l'acido (d = 1.45), la forma α rimane del tutto inalterata, e solo la forma β dà il binitroazossibenzolo; ma adoperando l'acido concentratissimo (d = 1.52), tutte e due le forme forniscono un miscuglio costituito dagli stessi polinitroderivati: ed entrambi, per azione dell'acido solforico concentrato, in seguito a trasposizione di Wallach, dànno del pari il medesimo paraossiparanitroazobenzolo

$$(HO) . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2 .$$

Le due forme, quindi, per azione di reattivi energici, quali l'acido solforico concentrato, ovvero l'acido nitrico fumante, forniscono gli stessi prodotti finali. A questo riguardo noterò che l'acido nitrico agisce da ossidante: e da ossidante in molti casi può agire anche l'acido solforico; e perciò, come si è già detto, era giusto il supporre che la formazione dei polinitroderivati, oppure anche la isomerizzazione negli ossiazocomposti, fosse preceduta dalla trasformazione di una delle due forme nell'altra. Allo scopo di constatare sperimentalmente la verità di questa supposizione abbiamo sottoposto le forme α e β all'azione degli ossidanti.

L'acqua ossigenata in soluzione acetica non venne presa in esame, perchè non àltera i due isomeri; invece siamo ricorsi, e con migliore fortuna, all'uso dell'acido cromico in soluzione acetica. Le due forme α e β del parabromoazossibenzolo rimangono perfettamente inalterate, all'azione di questo reattivo; ed inalterata rimane del pari la forma α del paranitroazossibenzolo. Invece, la forma β dello stesso nitroderivato, riscaldata a b. m. con acido cromico in soluzione acetica, fornisce un prodotto che venne riconosciuto

identico a quello della forma α. Perciò queste successive trasformazioni si potranno rappresentare con lo schema:

$$\underset{\overset{\|}{O}}{C_6H_5 . N{=}N} . C_6H_4 . NO_2 \xrightarrow{H_2CrO_4} \underset{\overset{\|}{O}}{C_6H_5 . N{=}N} . C_6H_4 . NO_2 \xrightarrow{H_2SO_4}$$

$$\longrightarrow (HO)\, C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2 .$$

Matematica. — *Sopra alcuni polinomii definiti, considerati da Hurwitz.* Nota del dott. L. Orlando, presentata dal Corrispondente A. Di Legge.

L'illustre prof. A. Hurwitz, in una recente Nota [1], trae occasione da due importanti questioni particolari, per affrontare una questione più estesa, sulla quale mi permetto insistere.

Se

$$f(x) = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + \cdots + c_{2n} x^{2n} \tag{1}$$

denota un polinomio sempre positivo per ogni x reale, allora i due polinomî

$$f_1(x) = f(x) + f'(x) + f''(x) + \cdots + f^{(2n)}(x) \tag{2}$$

$$f_2(x) = f(x) + \frac{1}{1!} f''(x) + \frac{1}{2!} f^{(4)}(x) + \cdots + \frac{1}{n!} f^{(2n)}(x) \tag{3}$$

sono anch'essi definiti positivi.

Hurwitz osserva che, volendo dimostrare ciò per via trascendente, basta osservare che i due integrali positivi

$$\int_0^\infty e^{-u} f(x+u)\, du \tag{4}$$

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^\infty e^{-\frac{u^2}{4}} f(x+u)\, du \tag{5}$$

valgono rispettivamente [2] $f_1(x)$ ed $f_2(x)$. Ma passiamo alla questione ge-

[1] *Ueber definite Polynome.* Math. Annalen, LXXIII (1912).

[2] Per $f_2(x)$ si svilupperà $f(x+\alpha)$, e si applicherà la nota formula che si ottiene derivando ν volte primo e secondo membro della relazione $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-yx^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{y}}$ rispetto ad y. Circa la $f_1(x)$, si può anche risparmiare l'impiego dell'integrale (4), osservando che $e^{-x} f_1(x)$ ha evidentemente per derivata $-e^{-x} f(x)$, che è negativa: dunque $e^{-x} f_1(x)$ è decrescente; ma tende a zero per x infinito, dunque è sempre positiva, e tale deve essere anche $f_1(x)$, ottenutane sopprimendo il fattore positivo e^{-x}.

nerale che l'illustre autore si propone di risolvere per via algebrica. Egli scrive

$$(6)\qquad F(x) = a_0 f(x) + a_1 f'(x) + a_2 f''(x) + \cdots + a_{2n} f^{(2n)}(x),$$

e si domanda come debbono essere i coefficienti a_i affinchè $F(x)$ risulti un polinomio definito positivo.

Allontaniamoci per un po' dalle considerazioni di Hurwitz, e scriviamo

$$(7)\qquad \begin{cases} f(x+\alpha_1) = f(x) + \dfrac{\alpha_1}{1} f'(x) + \dfrac{\alpha_1^2}{1\,.\,2} f''(x) + \cdots + \dfrac{\alpha_1^{2n}}{(2n)!} f^{(2n)}(x) \\ f(x+\alpha_2) = f(x) + \dfrac{\alpha_2}{1} f'(x) + \dfrac{\alpha_2^2}{1\,.\,2} f''(x) + \cdots + \dfrac{\alpha_2^{2n}}{(2n)!} f^{(2n)}(x) \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ f(x+\alpha_\mu) = f(x) + \dfrac{\alpha_\mu}{1} f'(x) + \dfrac{\alpha_\mu^2}{1\,.\,2} f''(x) + \cdots + \dfrac{\alpha_\mu^{2n}}{(2n)!} f^{(2n)}(x), \end{cases}$$

dove μ è molto grande: per esempio, non inferiore a $4n$.

Sommando, dopo d'aver moltiplicato per $\dfrac{a_0}{\mu}$, otteniamo come primo membro una funzione positiva $P(x)$, e come secondo membro otteniamo

$$(8)\qquad a_0 f(x) + \frac{a_0}{\mu}\frac{s_1}{1} f'(x) + \cdots + \frac{a_0}{\mu}\frac{s_{2n}}{(2n)!} f^{(2n)}(x),$$

dove genericamente si è posto $s_\nu = \alpha_1^\nu + \alpha_2^\nu + \cdots + \alpha_\mu^\nu$. Se i coefficienti a_i, che figurano nella funzione $F(x)$ espressa dalla (6), consentono che, *colle* α *tutte reali*, si possa porre genericamente $\dfrac{a_0}{\mu}\dfrac{s_i}{i!} = a_i$, o anche

$$(9)\qquad s_i = i!\,\mu \frac{a_i}{a_0},$$

allora $F(x)$ risulta definita positiva.

Ciò avverrà sempre quando ([1]) risultino positivi i determinanti

$$(10)\qquad \begin{vmatrix} s_0 & s_1 \\ s_1 & s_2 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} s_0 & s_1 & s_2 \\ s_1 & s_2 & s_3 \\ s_2 & s_3 & s_4 \end{vmatrix}, \dots\dots,$$

ricavati dal discriminante dell'equazione che ha le α per radici. A noi occorrerà precisare soltanto le prime $2n$ fra le s_i, perchè tante ne impegna

([1]) Ved., per esempio, Serret, *Cours d'algèbre supérieure*. Édit. 1877, pag. 579.

la formula (9). Le successive potranno sempre fissarsi tali che i determinanti (10) che le contengono risultino positivi anch'essi (basterà fissare opportunamente alta l'ultima s). I determinanti (10) pessono scriversi

$$(11)\qquad \begin{vmatrix} a_0 & a_1 \\ a_1 & 2a_2 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} a_0 & a_1 & 2!a_2 \\ a_1 & 2!a_2 & 3!a_3 \\ 2!a_2 & 3!a_3 & 4!a_4 \end{vmatrix}, \ldots\ldots,$$

o anche nella forma (14) del citato lavoro di Hurwitz.

Con ciò noi siamo giunti a stabilire una condizione *sufficiente* affinchè $F(x)$ sia definita. Che non è *necessaria* si vede subito, osservando, per esempio, il polinomio

$$f(x) = x^2 + 2,$$

e (con $a_0 = 1$, $a_1 = 1$, $a_2 = 0$) formando

$$F(x) = f(x) + f'(x) = x^2 + 2x + 2 = (x+1)^2 + 1.$$

Questa $F(x)$ è evidentemente definita positiva, ma non è positivo il determinante

$$\begin{vmatrix} a_0 & a_1 \\ a_1 & 2a_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} = -1.$$

L'esame dei determinanti (11) è molto comodo nel caso del polinomio (2). Se infatti consideriamo il determinante (11) d'ordine generale ν, relativo a questo caso, e ne dividiamo la terza colonna per $2!$, la 4ª per $3!, \ldots$, la ν^{ma} per $(\nu-1)!$, e poi facciamo semplicissime riduzioni, noi veniamo a trovare il determinante di Vandermonde, costituito colle potenze dei numeri $1, 2, 3, \ldots, \nu$; cioè un prodotto di $\binom{\nu}{2}$ differenze positive. Nel caso di $f_2(x)$, l'esame dell'integrale (5) è proprio preferibile [1].

Riepilogando, possiamo dire che l'importante questione, alla quale Hurwitz ha rivolto la consueta genialità ed il consueto acume, rimane ancora effettivamente aperta verso la ricerca di condizioni meno immediate e più praticamente applicabili.

[1] Si potrebbe porre il problema: come debbono essere date le costanti $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_{2n}$ affinchè l'equazione funzionale $\int_{-\infty}^{\infty} A(\alpha)\,\alpha^\nu d\alpha = \lambda_\nu$ ammetta per soluzione una funzione $A(\alpha)$ positiva o nulla (non negativa)? Più generalmente, la $A(\alpha)$ potrebbe ricercarsi tale da rendere positivo l'integrale $\int A(\alpha) f(x+\alpha)\, d\alpha$, esteso anche ad un'opportuna linea che si scosti dall'asse reale. I λ_ν possono intendersi come particolari valori di una funzione $\lambda(\nu)$, ottenuta, se si vuole, per interpolazione. Osserviamo che, anche con α complesse, la somma dei primi membri delle (7) si può ottenere positiva; se, per esempio, le α fossero (ripetute due volte) le radici $(2n)^{me}$ dell'unità, la somma dei secondi membri ($\mu = 4n$) darebbe $4nf + \frac{2}{(2n)!} f^{(2n)}$, cioè una funzione positiva.

Meccanica. — *Sull'equilibrio dei corpi elastici isotropi.* Nota II del Dott. LUCIO SILLA, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Nella precedente Nota [1] mi ero proposto la ricerca delle « deformazioni fondamentali » di un mezzo elastico isotropo. Intanto avevo dimostrato l'equivalenza fra la risolvibilità del problema dell'equilibrio elastico, dati gli spostamenti in superficie, mediante semplici strati elastici, e la trasformabilità di un pseudo-doppio strato (elastico) in uno strato semplice.

Il risultato al quale ero giunto si può così enunciare:

« Condizione necessaria e sufficiente per l'esistenza di un sistema di semplici strati elastici i quali, nei punti di una data superficie chiusa σ, coincidano con tre funzioni finite e continue $u(\alpha,\beta)$, $v(\alpha,\beta)$ e $w(\alpha,\beta)$, date ad arbitrio su σ, è che gli pseudo-doppî strati elastici costruiti con le densità u, v e w si possano trasformare in semplici strati elastici equivalenti, sia nel campo finito S, limitato da σ, sia nel campo infinito S' ».

In questa Nota mi propongo di ricercare quali siano le condizioni necessarie e sufficienti affinchè si possa attuare la trasformazione suddetta e di trovare, quindi, le condizioni necessarie e sufficienti a cui debbono soddisfare le date funzioni u, v e w affinchè il primo problema fondamentale dell'elasticità sia risolubile per mezzo di semplici strati elastici.

Poichè dovrò talvolta citare le quattro Memorie del prof. Lauricella, *Alcune applicazioni della teoria delle equazioni funzionali alla fisica-matematica* [2], le indicherò coi numeri I, II, III e IV. Si intende che, circa il contorno σ, supporremo soddisfatte le condizioni specificate in principio della mia prima Nota.

Consideriamo gli pseudo-doppî strati elastici seguenti:

$$(1)\quad \begin{cases} W_1(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \left\{ u(\alpha,\beta)\,X'_\sigma + v(\alpha,\beta)\,Y'_\sigma + w(\alpha,\beta)\,Z'_\sigma \right\} d\sigma = \\ \qquad = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u(\alpha,\beta)\,X'_\sigma\,d\sigma\,, \\ W_2(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \left\{ u(\alpha,\beta)\,X''_\sigma + v(\alpha,\beta)\,Y''_\sigma + \cdots\cdots \right\} d\sigma = \\ \qquad = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u(\alpha,\beta)\,X''_\sigma\,d\sigma\,, \\ W_3(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \left\{ u(\alpha,\beta)\,X'''_\sigma + \cdots\cdots\cdots\cdots \right\} d\sigma = \\ \qquad = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u(\alpha,\beta)\,X'''_\sigma\,d\sigma\,, \end{cases}$$

[1] Vedi questi Rendiconti, vol. XXII, serie 5ª, 1° sem. (1913), pp. 12 e seg.

[2] Il Nuovo Cimento, serie V, tomo XIII, 1907.

dove ξ, η, ζ indicano le coordinate del polo P; $u(\alpha, \beta)$, $v(\alpha, \beta)$, $w(\alpha, \beta)$ sono funzioni *date* finite e continue dei punti di σ, e X'_σ, Y'_σ, Z'_σ, X''_σ, ..., X'''_σ, ... rappresentano le componenti delle tensioni in superficie corrispondenti alle ben note deformazioni fondamentali del Somigliana u', v', w', v'', ..., u''', ...

Ci proponiamo di trasformare, nel campo finito S, i doppî strati (1) in semplici strati: ossia ci proponiamo di determinare tre funzioni X_σ, Y_σ e Z_σ tali che gli strati elastici semplici:

$$(2)\quad U_1(\xi, \eta, \zeta) = \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_\sigma u' \, d\sigma \quad , \quad U_2(\xi, \eta, \zeta) = \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_\sigma u'' \, d\sigma ,$$
$$U_3(\xi, \eta, \zeta) = \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_\sigma u''' \, d\sigma$$

coincidano, dentro S, con gli pseudo-doppî strati elastici (1), talchè si abbiano le equazioni seguenti:

$$(3)\quad \begin{cases} W_1(\xi, \eta, \zeta) = \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma u X'_\sigma \, d\sigma = \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_\sigma u' \, d\sigma = U_1(\xi, \eta, \zeta), \\ W_2(\xi, \eta, \zeta) = \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma u X''_\sigma \, d\sigma = \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_\sigma u'' \, d\sigma = U_2(\xi, \eta, \zeta), \\ W_3(\xi, \eta, \zeta) = \cdots\cdots\cdots\cdots = U_3(\xi, \eta, \zeta). \end{cases}$$

Ebbene, ammettiamo che le tre funzioni X_σ, Y_σ e Z_σ esistano e siano finite e continue nei punti della superficie σ; allora, in virtù della teoria degli strati elastici, esisteranno dalla faccia interna di σ le componenti delle corrispondenti pseudo-tensioni (Mem. II, § 11) che, per ogni punto $p'(\alpha', \beta')$ di σ, rappresenteremo con $\overline{U}_1(\alpha', \beta')$, $\overline{U}_2(\alpha', \beta')$, $\overline{U}_3(\alpha', \beta')$, e che saranno finite e continue su tutta la superficie σ. Sussisteranno, inoltre, le formole (loc. cit.):

$$\overline{U}_1(\alpha', \beta') = -X_\sigma(\alpha', \beta') + \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X'_\sigma(\alpha', \beta'; \alpha, \beta) \, . \, X_\sigma(\alpha, \beta) \, d\sigma ,$$

$$\overline{U}_2(\alpha', \beta') = -Y_\sigma(\alpha', \beta') + \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X''_\sigma(\alpha', \beta'; \alpha, \beta) \, . \, X_\sigma(\alpha, \beta) \, d\sigma ,$$

$$\overline{U}_3(\alpha', \beta') = -Z_\sigma(\alpha', \beta') + \frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X'''_\sigma(\alpha', \beta'; \alpha, \beta) \, . \, X_\sigma(\alpha, \beta) \, d\sigma .$$

Ma allora, per la supposta equivalenza in S, dei doppî strati elastici W_1, W_2 e W_3 ai semplici strati U_1, U_2 e U_3, dovranno pure esistere su σ, e dalla banda dello spazio S, le componenti delle pseudo-tensioni corrispondenti ai doppî strati W_1, W_2 e W_3: indichiamole rispettivamente con $\overline{W}_1(\alpha', \beta')$, $\overline{W}_2(\alpha', \beta')$ e $\overline{W}_3(\alpha', \beta')$.

Dunque, ammessa l'esistenza dei semplici strati elastici U_1, U_2 ed U_3, ossia delle funzioni X_σ, Y_σ e Z_σ, finite e continue nei punti di σ, risulta che *condizione necessaria* per la trasformabilità, nel campo finito S, dei doppî strati elastici (1) nei semplici strati (2), è la esistenza, dalla banda interna di σ, delle pseudo-tensioni corrispondenti ai doppî strati elastici proposti e che siano, inoltre, finite e continue su σ.

Reciprocamente, supponiamo che, dati i pseudo-doppî strati elastici $W_1(\xi,\eta,\zeta)$, $W_2(\xi,\eta,\zeta)$ e $W_3(\xi,\eta,\zeta)$, esistano le componenti $\overline{W}_1(\alpha',\beta')$, $\overline{W}_2(\alpha',\beta')$ e $\overline{W}_3(\alpha',\beta')$ delle pseudo-tensioni dalla faccia interna di σ, e siano finite e continue sopra σ; potremo allora scrivere il seguente sistema di equazioni integrali di seconda specie:

$$(4)\quad \begin{cases} \overline{W}_1(\alpha',\beta') = -X_\sigma(\alpha',\beta') + \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma X'_\sigma(\alpha',\beta'\,;\,\alpha,\beta)\,.\,X_\sigma(\alpha,\beta)\,d\sigma\,, \\ \overline{W}_2(\alpha',\beta') = -Y_\sigma(\alpha',\beta') + \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma X''_\sigma(\alpha',\beta'\,;\,\alpha,\beta)\,.\,X_\sigma(\alpha,\beta)\,d\sigma\,, \\ \overline{W}_3(\alpha',\beta') = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\,, \end{cases}$$

dove X'_σ, Y'_σ, Z'_σ, X''_σ, ... X'''_σ, ... sono, come è stato già specificato innanzi, le tensioni corrispondenti alle deformazioni fondamentali del Somigliana, e X_σ, Y_σ, Z_σ rappresentano tre funzioni incognite. Ci proponiamo di dimostrare che il sistema (4) ammette certamente una soluzione finita e continua, ossia che le funzioni X_σ, Y_σ, Z_σ esistono e sono finite e continue sopra σ.

Si consideri, pertanto, il sistema di equazioni integrali omogenee, corrispondente al sistema (4),

$$(5)\quad \begin{cases} 0 = -X_1(\alpha',\beta') + \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma X'_\sigma(\alpha',\beta'\,;\,\alpha,\beta)\,.\,X_1(\alpha,\beta)\,d\sigma\,, \\ 0 = -Y_1(\alpha',\beta') + \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma X''_\sigma(\alpha',\beta'\,;\,\alpha,\beta)\,.\,X_1(\alpha,\beta)\,d\sigma\,, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\,, \end{cases}$$

e si consideri, inoltre, il sistema omogeneo, coniugato del precedente,

$$(6)\quad \begin{cases} 0 = -X_2(\alpha',\beta') + \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma X'_\sigma(\alpha,\beta\,;\,\alpha',\beta')\,.\,X_2(\alpha,\beta)\,d\sigma\,, \\ 0 = -Y_2(\alpha',\beta') + \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma X''_\sigma(\alpha,\beta\,;\,\alpha',\beta')\,.\,X_2(\alpha,\beta)\,d\sigma\,, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

Si può dimostrare (IV, § 4) che il sistema (6) ammette le tre soluzioni linearmente indipendenti

$$(7)\qquad \begin{cases} X_2^{(1)}(\alpha',\beta')=a\ , & Y_2^{(1)}(\alpha',\beta')=0\ , & Z_2^{(1)}(\alpha',\beta')=0\ ; \\ X_2^{(2)}(\alpha',\beta')=0\ , & Y_2^{(2)}(\alpha',\beta')=b\ , & Z_2^{(2)}(\alpha',\beta')=0\ ; \\ X_2^{(3)}(\alpha',\beta')=0\ , & Y_2^{(3)}(\alpha',\beta')=0\ , & Z_2^{(3)}(\alpha',\beta')=c\ ; \end{cases}$$

dove a, b e c rappresentano tre costanti arbitrarie, e che non ammette altre soluzioni fuori di quelle. Pertanto, in virtù della teoria del Fredholm, seguirà che, affinchè il sistema (4) ammetta soluzioni, è necessario e sufficiente che le funzioni $\overline{W}_1$, $\overline{W}_2$ e $\overline{W}_3$ soddisfino alle condizioni:

$$\int_\sigma \left\{ \overline{W}_1(\alpha,\beta).X_2^{(1)}(\alpha,\beta)+\overline{W}_2(\alpha,\beta).Y_2^{(1)}(\alpha,\beta)+\overline{W}_3(\alpha,\beta).Z_2^{(1)}(\alpha,\beta)\right\} d\sigma=0\,,$$

$$\int_\sigma \left\{ \overline{W}_1(\alpha,\beta).X_2^{(2)}(\alpha,\beta)+\overline{W}_2(\alpha,\beta).Y_2^{(2)}(\alpha,\beta)+\ldots\ldots \right\} d\sigma=0\,,$$

$$\int_\sigma \left\{ \overline{W}_1(\alpha,\beta).X_2^{(3)}(\alpha,\beta)+\ldots\ldots\ldots\ldots \right\} d\sigma=0\,;$$

ossia, per le (7), alle condizioni seguenti:

$$\int_\sigma \overline{W}_1(\alpha,\beta)\,d\sigma=0\ ,\quad \int_\sigma \overline{W}_2(\alpha,\beta)\,d\sigma=0\ ,\quad \int_\sigma \overline{W}_3(\alpha,\beta)\,d\sigma=0\,.$$

Ma queste condizioni sono certamente soddisfatte, giacchè le $\overline{W}_1(\alpha,\beta)$, $\overline{W}_2(\alpha,\beta)$ e $\overline{W}_3(\alpha,\beta)$ sono le componenti delle pseudo-tensioni relative alle deformazioni $W_1(\xi,\eta,\zeta)$, $W_2(\xi,\eta,\zeta)$, $W_3(\xi,\eta,\zeta)$ (I, § 14); quindi il sistema di equazioni integrali (4) ammetterà certamente soluzioni.

Indichiamo con $\varphi(\alpha,\beta)$, $\psi(\alpha,\beta)$, $\chi(\alpha,\beta)$ una soluzione del sistema (4) e rappresentiamo, inoltre, con

$$\begin{matrix} X_1^{(1)}(\alpha,\beta)\ , & Y_1^{(1)}(\alpha,\beta)\ , & Z_1^{(1)}(\alpha,\beta)\,, \\ X_1^{(2)}(\alpha,\beta)\ , & Y_1^{(2)}(\alpha,\beta)\ , & Z_1^{(2)}(\alpha,\beta)\,, \\ X_1^{(3)}(\alpha,\beta)\ , & Y_1^{(3)}(\alpha,\beta)\ , & Z_1^{(3)}(\alpha,\beta)\,, \end{matrix}$$

tre sistemi di soluzioni linearmente indipendenti delle (5) (si sa che, come per le (6), ne esistono tre soli linearmente indipendenti); la più generale soluzione del sistema (4) sarà allora così espressa:

$$(8)\qquad \begin{cases} X_\sigma(\alpha,\beta)=\varphi(\alpha,\beta)+m\,X_1^{(1)}(\alpha,\beta)+n\,X_1^{(2)}(\alpha,\beta)+p\,X_1^{(3)}(\alpha,\beta)\,, \\ Y_\sigma(\alpha,\beta)=\psi(\alpha,\beta)+m\,Y_1^{(1)}(\alpha,\beta)+n\,Y_1^{(2)}(\alpha,\beta)+\ldots\ , \\ Z_\sigma(\alpha,\beta)=\chi(\alpha,\beta)+m\,Z_1^{(1)}(\alpha,\beta)+\ldots\ldots\ , \end{cases}$$

dove m, n e p indicano tre costanti arbitrarie.

Osserviamo che, sempre in virtù della teoria del Fredholm, le funzioni $X_1^{(i)}$, $Y_1^{(i)}$ e $Z_1^{(i)}$ $(i = 1, 2, 3)$ sono finite e continue nei punti di σ, e così pure le funzioni φ, ψ e χ; quindi anche $X_\sigma(\alpha, \beta)$, $Y_\sigma(\alpha, \beta)$ e $Z_\sigma(\alpha, \beta)$ saranno finite e continue sopra σ.

Ciò premesso, con la soluzione finita e continua X_σ, Y_σ e Z_σ del sistema (4) costruiamo gli strati elastici:

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} U_1(\xi, \eta, \zeta) &= \frac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma X_\sigma u' \, d\sigma, \\ U_2(\xi, \eta, \zeta) &= \frac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma X_\sigma u'' \, d\sigma, \\ U_3(\xi, \eta, \zeta) &= \frac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma X_\sigma u''' \, d\sigma. \end{aligned} \right.$$

Poichè le densità X_σ, Y_σ e Z_σ di questi strati sono funzioni finite e continue dei punti di σ, varranno le formole (II, § 11):

$$\overline{U}_1(\alpha', \beta') = - X_\sigma(\alpha', \beta') + \frac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma X'_\sigma(\alpha', \beta'; \alpha, \beta) . X_\sigma(\alpha, \beta) \, d\sigma,$$

$$\overline{U}_2(\alpha', \beta') = - Y_\sigma(\alpha', \beta') + \frac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma X''_\sigma(\alpha', \beta'; \alpha, \beta) . X_\sigma(\alpha, \beta) \, d\sigma,$$

$$\overline{U}_3(\alpha', \beta') = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

qualunque siano le costanti m, n e p; quindi, ricordando che X_σ, Y_σ e Z_σ sono soluzioni del sistema (4), avremo:

$$\overline{W}_1(\alpha', \beta') = \overline{U}_1(\alpha', \beta') \quad , \quad \overline{W}_2(\alpha', \beta') = \overline{U}_2(\alpha', \beta') \quad , \quad \overline{W}_3(\alpha', \beta') = \overline{U}_3(\alpha', \beta').$$

Si conclude che gli pseudo-doppî strati elastici W_1, W_2 e W_3 hanno, nei punti di σ, e dalla banda del campo finito S, le medesime pseudo-tensioni degli strati elastici (9), U_1, U_2 ed U_3; pertanto le $W_1(\xi, \eta, \zeta)$, $W_2(\xi, \eta, \zeta)$ e $W_3(\xi, \eta, \zeta)$, non potranno differire dalle $U_1(\xi, \eta, \zeta)$, $U_2(\xi, \eta, \zeta)$ ed $U_3(\xi, \eta, \zeta)$, rispettivamente, se non per una costante ciascuna (I, § 9).

Ma ora mostreremo che ci possiamo sempre giovare della arbitrarietà delle costanti m, n e p per fare in modo che le corrispondenti funzioni U_1, U_2 ed U_3 coincidano rispettivamente, nel campo S, con W_1, W_2 e W_3.

A tal fine, con le funzioni ben determinate $\varphi(\alpha, \beta)$, $\psi(\alpha, \beta)$ e $\chi(\alpha, \beta)$, finite e continue sopra σ, costruiamo i seguenti strati elastici semplici:

$$\Phi(\xi, \eta, \zeta) = \frac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma \varphi(\alpha, \beta) \, u' \, d\sigma \quad , \quad \Psi(\xi, \eta, \zeta) = \frac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma \varphi(\alpha, \beta) \, u'' \, d\sigma,$$

$$X(\xi, \eta, \zeta) = \frac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma \varphi(\alpha, \beta) \, u''' \, d\sigma.$$

Successivamente costruiamo:

con le funzioni $X_1^{(1)}$, $Y_1^{(1)}$ e $Z_1^{(1)}$, finite e continue su σ, i semplici strati

$$\lambda_1(\xi,\eta,\zeta)=\frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_1^{(1)}(\alpha,\beta).u'd\sigma \ , \ \mu_1(\xi,\eta,\zeta)=\frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_1^{(1)}(\alpha,\beta).u''d\sigma,$$

$$\nu_1(\xi,\eta,\zeta)=\frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_1^{(1)}(\alpha,\beta).u'''d\sigma\ ;$$

con le funzioni $X_1^{(2)}$, $Y_1^{(2)}$ e $Z_1^{(2)}$, pure finite e continue su σ, i semplici strati

$$\lambda_2(\xi,\eta,\zeta)=\frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_1^{(2)}(\alpha,\beta).u'd\sigma \ , \ \mu_2(\xi,\eta,\zeta)=\frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_1^{(2)}(\alpha,\beta).u''d\sigma,$$

$$\dots\dots\dots\dots\dots ;$$

e, finalmente, con le funzioni $X_1^{(3)} Y_1^{(3)} Z_1^{(3)}$, parimenti finite e continue su σ, gli strati semplici

$$\lambda_3(\xi,\eta,\zeta)=\frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_1^{(3)}(\alpha,\beta).u'd\sigma \ \dots\dots\dots\dots ,$$

$$\dots\dots\dots\dots\dots$$

In virtù della linearità delle formole (8), e avuto riguardo alle ultime posizioni fatte, le (9) si potranno quindi scrivere come appresso:

$$(10)\quad \begin{cases} U_1(\xi,\eta,\zeta)=\Phi(\xi,\eta,\zeta)+m\lambda_1(\xi,\eta,\zeta)+n\lambda_2(\xi,\eta,\zeta)+p\lambda_3(\xi,\eta,\zeta), \\ U_2(\xi,\eta,\zeta)=\Psi(\xi,\eta,\zeta)+m\mu_1(\xi,\eta,\zeta)+n\mu_2(\xi,\eta,\zeta)+\ \dots\ , \\ U_3(\xi,\eta,\zeta)=X(\xi,\eta,\zeta)+m\nu_1(\xi,\eta,\zeta)+\ \dots\dots \end{cases}$$

Ora si può dimostrare (IV, §§ 5 e 7) che le funzioni $\lambda_i(\xi,\eta,\zeta)$, $\mu_i(\xi,\eta,\zeta)$ e $\nu_i(\xi,\eta,\zeta)$, $(i=1\,.\,2\,,3)$, assumono valori costanti in tutto il campo S: e questi valori costanti sono tali che, posto:

$$\lambda_1=a' \ , \ \lambda_2=a'' \ , \ \lambda_3=a''',$$
$$\mu_1=b' \ , \ \mu_2=b'' \ , \ \mu_3=b''',$$
$$\nu_1=c' \ , \ \nu_2=c'' \ , \ \nu_3=c'''.$$

il determinante delle nove quantità $a', b', c', a'', \dots, a''', \dots$ è diverso da zero. Per conseguenza, sarà sempre possibile di determinare m, n e p nelle equazioni (10) in guisa che si abbiano, entro il campo S,

$$U_1(\xi,\eta,\zeta)=W_1(\xi,\eta,\zeta) \ , \ U_2(\xi,\eta,\zeta)=W_2(\xi,\eta,\zeta),$$
$$U_3(\xi,\eta,\zeta)=W_3(\xi,\eta,\zeta).$$

Riassumendo, dunque: *condizione necessaria e sufficiente affinchè gli pseudo-doppi strati elastici* $W_1(\xi,\eta,\zeta)$, $W_2(\xi,\eta,\zeta)$ e $W_3(\xi,\eta,\zeta)$ *proposti si possano trasformare, nel campo finito* S, *in strati elastici sem-*

plici equivalenti, con densità finite e continue, è che esistano e siano finite e continue sopra σ, le corrispondenti pseudo-tensioni di W_1, W_2 e W_3 *dalla banda di* S.

Similmente si potrebbe ragionare per il campo infinito S′ e si troverebbe che: *condizione necessaria e sufficiente affinchè un sistema di pseudo-doppî strati elastici si possa trasformare, nel campo infinito* S′, *in semplici strati elastici equivalenti, è che esistano, e siano finite e continue sopra σ, le componenti delle pseudo-tensioni dalla banda di* S′.

Vogliamo, infine, osservare che i precedenti teoremi costituiscono l'estensione all'elasticità di quelli che, per la teoria del potenziale, sono stati dimostrati dal prof. Lauricella (¹) e dai quali risulta che condizione necessaria e sufficiente affinchè un doppio strato W si possa trasformare in un semplice strato equivalente, nel campo finito S o nel campo infinito S′, è che esistano e siano finite e continue lungo σ le due derivate normali di W, rispettivamente dalla banda di S e di S′.

Matematica. — *Sur les fonctions permutables de 2ième espèce.* Nota di J. Soula, presentata dal Socio V. Volterra.

Les solutions fondamentales de deux fonctions permutables de 2ième espèce sont liées par des relations qui font intervenir en général les fonctions principales (²). Je voudrais indiquer rapidement dans cette Note les relations plus générales entre les fonctions principales.

1. Soient $K(xy)$, $N(xy)$ deux fonctions intégrables, permutables dans un intervalle *ab*. $N(xy)$ sera d'abord supposé de la forme

$$N(xy) = \sum_{i=1}^{i=n} \varphi_i(x)\, \psi_i(y)\,.$$

Nous supposons les $\varphi_i(x)$, et aussi les $\psi_i(y)$, linéairement indépendants. On a, en exprimant que les deux fonctions sont permutables

$$(1)\qquad \alpha_1(x)\,\psi_1(y) + \cdots + \alpha_n(x)\,\psi_n(y) = \varphi_1(x)\,\beta_1(y) + \cdots + \varphi_n(x)\,\beta_n(y)$$

$$\alpha_i(x) = \int_a^b K(xs)\,\varphi_i(s)\,ds \qquad \beta_i(y) = \int_a^b K(sy)\,\psi_i(s)\,ds\,.$$

Il est facile de déduire de (1), que les $\alpha_i(x)$ sont des fonctions linéaires de $\varphi_1(x) \ldots \varphi_n(x)$. Ils peuvent aussi être nuls.

(¹) Nella Nota *Sull'equazione integrale di 1ª specie.....* Rendic. della R. Accad. dei Lincei, vol. XIX, 1° sem. 1910.

(²) Rendiconti R. Accad. dei Lincei, ottobre 1912.

On a donc n relations qui peuvent toujours être écrites sous la forme:

$$
(2)\qquad \begin{cases}
\alpha_1(x) = a_{11}\,\varphi_1(x) + \cdots + a_{1n}\,\varphi_n(x) \\
\cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\
\alpha_q(x) = a_{q1}\,\varphi_1(x) + \cdots + a_{qn}\,\varphi_n(x) \\
\alpha_{q+1} = 0 \\
\cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\
\alpha_n = 0\,.
\end{cases}
$$

On peut avoir $q = n$ et aussi $q = 0$.

On obtiendrait de même des relations entre les $\beta_i(y)$ et les $\psi_i(y)$:

$$
(3)\qquad \begin{cases}
\beta_1(y) = b_{11}\,\psi_1(y) + \cdots + b_{1n}\,\psi_n(y) \\
\cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\
\cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\
\beta_n(y) = b_{n1}\,\psi_1(y) + \cdots + b_{nn}\,\psi_n(y).
\end{cases}
$$

Si on effectue la substitution de ces formules dans la relation (1), on trouve:

$$
(4)\qquad a_{ij} = b_{ji}\,.
$$

L'étude des relations (3) résultera de l'étude des relations (2). Or, les relations (2) sont identiques à celles de la Note citée (page 426). Elles peuvent se transformer de la même manière.

Après une transformation linéaire convenable, les fonctions $\varphi_n(x)$ seront, en général, des fonctions principales de $\mathrm{K}(xy)$. Elles pourront être des solutions de l'équation

$$
(5)\qquad \int_a^b \mathrm{K}(xs)\,h(s)\,ds = 0\,,
$$

ou, bien encore, des solutions de l'équation

$$
(6)\qquad \int_a^b \mathrm{K}_n(xs)\,h(s)\,ds = 0\,,
$$

$\mathrm{K}_n(xy)$ étant un noyau itéré de $\mathrm{K}(xy)$.

Ces conclusions sont encore valables si on a pris pour $\mathrm{K}(xy)$ la fonction $\mathrm{N}(xy)$ elle-même.

Les fonctions $\psi(y)$ subissent elles aussi des transformations linéaires par là-même que l'on modifie les $\varphi(x)$. Elles deviennent, en vertu des relations (4), des fonctions principales du noyau $\mathrm{K}(yx)$, ou des solutions d'équations analogues à (5) et à (6).

2. Soit maintenant $N(xy)$ une fonction quelconque permutable à $K(xy)$. Soit $N(xy, \lambda)$ le noyau résolvant de $N(xy)$. On peut écrire:

$$N(xy, \lambda) = M(xy, \lambda) + L(xy, \lambda),$$

$M(xy, \lambda)$ étant la partie irrégulière de la fonction méromorphe pour un pole λ_1 d'ordre p. On aura, de plus,

$$M(xy, \lambda) = \frac{h_p(xy)}{(\lambda - \lambda_1)^p} + \frac{h_{p-1}(xy)}{(\lambda - \lambda_1)^{p-1}} + \cdots + \frac{h_1(xy)}{\lambda - \lambda_1}.$$

$N(xy, \lambda)$ est permutable à $K(xy)$ [1], et le résultat de la composition de ces deux fonctions est:

$$\frac{\int_a^b K(xs)\, h_p(sy)\, ds}{(\lambda - \lambda_1)^p} + \cdots + \frac{\int_a^b K(xs)\, h_1(sy)}{\lambda - \lambda_1} + \int_a^b K(xs)\, L(sy, \lambda)\, ds =$$

$$= \frac{\int_a^b h_p(xs)\, K(sy)\, ds}{(\lambda - \lambda_1)^p} + \cdots + \frac{\int_a^b h_1(xs)\, K(sy)\, ds}{\lambda - \lambda_1} + \int_a^b L(xs\lambda)\, K(sy)\, ds.$$

On peut déduire, de là,

$$\int_a^b K(xs)\, h_1(sy)\, ds = \int_a^b h_1(xs)\, K(sy)\, ds.$$

$h_1(xy)$ est permutable à $K(xy)$; or, $h_1(xy)$ est de la forme:

$$h_1(xy) = \sum_{i=1}^{i=n} \varphi_i(x)\, \psi_i(y).$$

Les fonctions $\varphi_i(x)$ sont un système complet de fonctions principales relatives à la constante λ_1.

Les fonctions principales de $N(xy)$ *sont donc des combinaisons linéaires de fonctions principales de* $K(xy)$ *et de solutions des équations* (5) *et* (6).

Il serait facile de préciser et de montrer, par exemple à l'aide des relations (4), que les $\psi(y)$ se comportent comme les $\varphi(x)$.

3. Les propriétés précédentes mettent en évidence l'analogie des fonctions $h(x)$, solutions des équations (5) et (6), et des fonctions principales. Elles sont les fonctions principales pour la constante λ_1 égale à l'infini. On sait que cette analogie ne se poursuit pas partout. Les fonctions $h(x)$ indépen-

[1] Volterra, Rendiconti R. Accad. dei Lincei, 20 febbraio 1910, § 8.

dantes ne sont pas toujours en nombre fini et il n'y a aucune relation entre les solutions des équations (5) et (6) et celles de l'équation (7):

$$\int_a^b K(sy)\, l(s)\, ds = 0, \tag{7}$$

comme cela résulte de la théorie de M. Schmidt.

Cependant, il est possible de montrer, par un procédé analogue à celui du paragraphe précédent, que toute solution de (6) est orthogonale aux fonctions principales $\psi(y)$ correspondant à des constantes caractéristiques finies.

Chimica — *Isonitramminossima e bis-nitrosoisonitrammina dell'amilene* (1). Nota di Guido Cusmano, presentata dal Socio A. Ròiti.

È noto che, facendo agire gli ossidi dell'azoto, il cloruro e il bromuro di nitrosile sugli idrocarburi in cui esiste l'aggruppamento >C=CH-, generalmente non si ottengono i derivati nitrosilici >CX—CHNO (X = ONO, ONO_2, Cl, Br) ma i loro polimeri $[>CX—CHNO]_2$. Tuttavia O. Wallach (2) ha provato l'esistenza in soluzione del nitrosocloruro del pinol, e J. Schmidt (3) ha descritto un nitroso-nitrito del trimetiletilene, solido e ben cristallizzato; però, anche tali sostanze si polimerizzano in breve tempo. Il medesimo comportamento presentano i composti nitrosilici secondarî ottenuti per diversa via; così l'etere dell'acido α-nitroso-propionico e altri (4). In alcuni casi, poi, così i nitroso- come i bis-nitroso-composti, sotto l'influenza o del calore, o dei solventi o degli acidi o delle basi, possono trasformarsi in ossime monomolecolari; ciò avviene, per esempio, per i corpi sopracitati.

Però, questa trasformazione in ossime è stata sempre osservata quando nei bis-nitroso cloruri, -bromuri, -nitrositi e -nitrosati, per azione dell'ammoniaca (5), delle ammine (6), dell'idrossilammina (7), degli alcoolati (8),

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale del R. Istituto di Studî Superiori in Firenze.

(2) Ann. *306*, 279 [1899].

(3) Berichte *35*, 2323 [1902].

(4) O. Piloty e Schwerin, Berichte *34*, 1863 [1901]; Schmidt e Widmann, ibid., *42*, 497, 1886 (1909).

(5) O. Wallach, Ann. *241*, 320; *253*, 262; Leach, Journ. ch. Soc, [1905], 1.

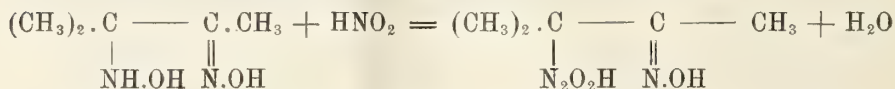
(6) O. Wallach, Ann. *241*, 317; *245*, 262; *252*, 134; *253*, 262; *268*, 217 ; *270*, 192; *277*, 121; *279*, 392; *324*, 103; *327*, 132; *329*, 370; *345*, 143, ecc.

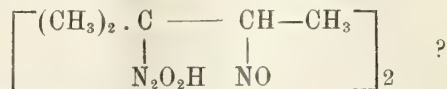
(7) G. Cusmano, Gazz. ch. ital., XL, II. 122 [1910] e 525; C. e A. Linari XLII, I. 1 [1912].

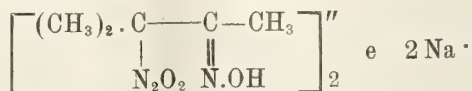
(8) O. Wallach, Ann. *245*, 266; *306*, 281; *332*, 328; *345*, 144, ecc.

dei cianuri (¹) e azotidrati alcalini (²), si sostituiscono Cl, Br, ONO, ONO_2 con i radicali di detti reagenti. Ed è da notare che dalle numerose ossime così ottenute, come anche da quelle che nascono, come si è accennato, per trasposizione molecolare, non si è mai passati a nitroso- o a bis-nitrosocomposti.

A norma di tali fatti, l'isonitrammina che si ha, facendo agire l'acido nitroso sulla idrossilamminossima del trimetiletilene (³), dovrebbe essere ancora un'ossima monomolecolare:

$$\underset{\displaystyle\text{NH.OH}}{(CH_3)_2.\overset{}{C}}\text{ — }\underset{\displaystyle\text{N.OH}}{\overset{}{C}}.CH_3 + HNO_2 = \underset{\displaystyle N_2O_2H}{(CH_3)_2.C}\text{ — }\underset{\displaystyle\text{N.OH}}{C}\text{ — }CH_3 + H_2O$$

Invece, crioscopicamente in acqua, per concentrazioni da 0,40 a 1,95 % si è trovato che il suo peso molecolare oscilla tra 246 e 241. Per la formola scritta si calcola 162: i numeri forniti dall'esperienza fanno, quindi, concludere per un polimero, potendosi attribuire il loro valore alquanto basso alla parziale dissociazione ionica che il composto deve subire nell'acqua, conformemente alla sua natura di debole acido. Ma è lecito di affermare, in contrasto con quanto finora si conosce, che si tratta di un composto bis-nitrosilico

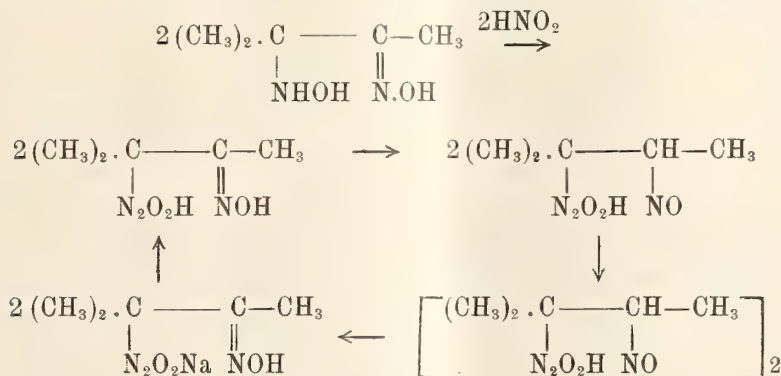
$$\left[\underset{\displaystyle N_2O_2H}{(CH_3)_2.C}\text{ — }\underset{\displaystyle NO}{CH}-CH_3\right]_2 \quad ?$$

Si hanno questi fatti. Mentre l'isonitrammina si mantiene a lungo inalterata in acido cloridrico, il suo sale sodico cede a esso idrossilammina piuttosto rapidamente, trasformandosi in una chetoisonitrammina. È presumibile, perciò, che il gruppo carbossinico sia presente solo nel secondo, e che nell'isonitrammina si abbia, invece, il gruppo $>$CH.NO. D'altra parte, ancora con il metodo crioscopico e in soluzione acquosa, per concentrazioni dal 0,94 all'1,38 % si ottiene per il detto sale il peso molecolare apparente 86,2-86,9. Come si vede, si è assai vicini al valore calcolato per $\frac{C_5H_{10}N_3O_3Na}{2} = 91,63$, mentre per il sale di una bis-isonitrammina-ossima dissociata nei tre ioni

$$\left[\underset{\displaystyle N_2O_2}{(CH_3)_2.C}\text{——}\underset{\displaystyle N.OH}{C}-CH_3\right]_2'' \quad e \quad 2\,Na^{\cdot}$$

si calcola 122,66. Risulta, dunque, che il peso molecolare doppio è legato

(¹) Tilden, Journ. ch. Soc. [1905] 344; Leach, ibid., 413.
(²) Forster e Gelderen, ibid. [1911], 239; F. e Newmann, ibid., 244.
(³) Cusmano, Gazz. ch. ital. XL, II 525.

alla presenza del gruppo $>CHNO$, e si può concludere che il prodotto ottenuto nella reazione fra l'idrossilamminaossima dell'amilene e l'acido nitroso sia proprio una bisnitroso-isonitrammina. La di cui formazione, tuttavia, è verosimilmente preceduta da quella di una isonitramminossima, che tosto subisce una trasposizione interna e si polimerizza. Difatti, raccogliendo il composto appena formato, si ha per esso il p. f. 71°, e dopo breve tempo, o cristallizzazione dai comuni solventi, si trova, invece, 82°. E siccome, trattando con acidi il sale sodico sopra ricordato, si osserva la transitoria apparizione del medesimo composto fondente a 71°, quest'ultimo potrebbe appunto essere l'isonitramminossima. Riassumiamo le dette trasformazioni:

$$\begin{array}{lcl} 2(CH_3)_2.\underset{\displaystyle NHOH}{\underset{|}{C}} \text{——} \underset{\displaystyle N.OH}{\underset{\|}{C}}-CH_3 & \xrightarrow{2HNO_2} & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} 2(CH_3)_2.\underset{\displaystyle N_2O_2H}{\underset{|}{C}} \text{——} \underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}-CH_3 & \longrightarrow & 2(CH_3)_2.\underset{\displaystyle N_2O_2H}{\underset{|}{C}} \text{——} \underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \\ \uparrow & & \downarrow \\ 2(CH_3)_2.\underset{\displaystyle N_2O_2Na}{\underset{|}{C}} \text{——} \underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}-CH_3 & \longleftarrow & \left[(CH_3)_2.\underset{\displaystyle N_2O_2H}{\underset{|}{C}} \text{——} \underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{CH}}-CH_3\right]_2 \end{array}$$

Risulta, da tutto ciò, che è possibile il passaggio dalle ossime $>\underset{|}{C}X-C{=}N.OH$ ai composti nitrosilici $>CX-\underset{|}{C}HNO$, e non solamente, come i numerosi esempî conosciuti lasciavano supporre, il passaggio inverso. Si tratta di vedere se il fatto ora trovato si ripeta ogni qualvolta si sostituisce a X il radicale isonitramminico; ovvero, se in seguito a tale sostituzione nel composto descritto siasi fortuitamente realizzata una condizione di equilibrio favorevole a quel movimento intramolecolare. Mi propongo di studiare in questo senso altre isonitrammine.

Bis-nitroso-isonitrammina dell'amilene.

Aggiungiamo alcune altre notizie alla descrizione di questo composto, data qualche tempo addietro ([1]). Esso presenta una notevole stabilità in confronto con le altre isonitrammine conosciute, alifatiche ([2]), aromatiche ([3]) e terpeniche ([4]). Sappiamo che il gruppo isonitramminico subisce facilmente

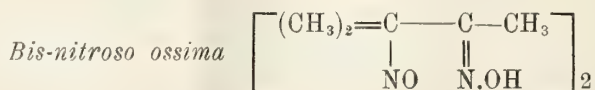
([1]) Cusmano, loc. cit.

([2]) Frankland, Liebig's Ann., *99*, 342; Lachmann, Ber. deut. ch. Ges., *33*, 1024 [1900]; W. Traube, Liebig's Ann., *300*, 59 (1898).

([3]) Bamberger, Ber. deut. ch. Gesell., *31*, 574, ecc.

([4]) Cusmano, Gazz. ch. ital., XXXIX, II, 453 [1909], e loc. cit.

l'azione degli agenti chimici. Gli acidi minerali, o lo trasformano nel gruppo ossamminico, come avviene per gli acidi isonitramminici di W. Traube e per la maggior parte delle isonitrammine aromatiche, oppure addirittura lo staccano sotto forma di acido iponitroso, come nella *p*-nitrobenzilidenisonitrammina (¹) e nelle isonitramminossime del pinene, terpineol, ecc. Quest'ultima reazione si effettua, talora, anche sotto l'influenza degli alcali, come osservarono Hantzsch e Sauer (²) nel caso della dimetilnitroso-ossi-urea, e come è stato descritto per le suddette isonitrammine terpeniche. Il derivato dell'amilene, singolarmente, conserva intatto il gruppo isonitramminico nell'acido cloridrico e negli alcali; di fronte all'acido nitroso, però, lo cambia con il nitrosile. Si forma così una

Bis-nitroso ossima
$$\left[\begin{array}{ccc} (CH_3)_2{=}C & \text{——} & C{-}CH_3 \\ | & & \| \\ NO & & N.OH \end{array}\right]_2$$

Si prepara una soluzione dell'isonitrammina nella minima quantità di acqua, e si versa lentamente in una soluzione, pure acquosa, equimolecolare, di nitrito sodico. Si ha un notevole sviluppo di gas incoloro, e la soluzione imbrunisce. Lasciandola qualche tempo sull'acido solforico, in essiccatore, si va decolorando e, con la concentrazione, deposita gruppi di belle tavolette. Rapidamente lavate e asciugate, queste fondono a 83°. Ma se si lasciano a sè, il punto di fusione va salendo, e in fine si fissa a 140°. Questo stesso punto di fusione si ottiene subito se si fanno cristallizzare da etere, da benzolo o da acqua. Nel primo caso si raccolgono cristalli riuniti a rosetta, incolori, trasparenti; nel secondo cristalli liberi, prismatici, grossi, spesso colorati in paglierino. Con il tempo pèrdono la trasparenza e assumono aspetto di porcellana, senza però che il punto di fusione varii. All'analisi, gr. 0,0765 dettero: N cc. 14 a 10°,7 e 764 mm.; d'onde: N °/₀ trovato 22,0; calcolato per $C_5H_{10}O_2N_2$, 21,54.

La sostanza possiede un sapore fortemente amaro. È solubile alquanto nell'acqua tiepida, molto nell'alcool, anche freddo, e nell'etere e benzolo bollenti.

Come risulta dall'analisi, contiene un atomo di azoto in meno della bis-nitroso isonitrammina, da cui si parte. Dei due atomi d'azoto rimanenti, l'uno si può separare, per idrolisi, sotto forma d'idrossilammina: il gruppo nitroso secondario della bis-nitrosoisonitrammina si è, pertanto, trasformato in gruppo ossimico. In relazione a ciò, il nuovo prodotto si scioglie negli idrati alcalini e negli acidi. Dato, poi, che esso colora in azzurro la soluzione solforica di difenilammina e, riscaldato, emette l'odore pungente dei

(¹) Hantzsch, Ber. deut. Gesell., *31*, 177 [1898].
(²) Liebig's Ann., *300*, 59 [1898].

nitrosocomposti terziarî, l'altro atomo d'azoto appartiene a un gruppo nitrosilico. Quest' ultimo è quanto rimane del gruppo isonitramminico, sul quale solamente si è quindi svolta la sopradescritta azione dell'acido nitroso.

Il peso molecolare della sostanza, determinato per via crioscopica in acqua alla concentrazione del 0,85 %, risultò 266, invece di 260 calcolato per $[C_5 H_{10} O_2 N_2]_2$; e, corrispondentemente, essa sostanza fornisce soluzioni e liquidi di fusione incolori.

Isonitramminossima dell'amilene.

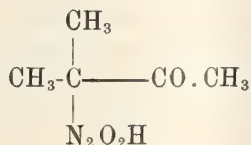
Come si è innanzi accennato, allo stato libero è molto instabile, e si trasforma tosto nella bis-nitrosoisonitrammina. Ma si prepara facilmente il suo sale sodico, sciogliendo quest' ultima nel carbonato corrispondente; e da esso, per doppia decomposizione, si hanno i sali dei metalli pesanti. Il sale di rame è azzurro-chiaro, poco solubile in acqua, solubile a caldo in alcool, da cui cristallizza. Il sale d'argento è amorfo, bianco, poco alterabile alla luce.

Eteri etilici. — Allo scopo di vedere se quest' isonitrammina, come la fenilisonitrammina, dèsse due eteri isomerici, abbiamo fatto reagire i sali di sodio e di argento con ioduro d'etile. Dal sale di sodio anidro, riscaldato in soluzione di alcool assoluto con ioduro d'etile, si è avuto un olio, che non cristallizzò.

Dal sale d'argento, invece, dopo lungo riscaldamento con eccesso di ioduro di etile, in soluzione d'etere secco, si ebbe una sostanza cristallina, bianca, con il p. f. 119°. È solubile a caldo in etere, da cui cristallizza bene, per raffreddamento. Dà la reazione di Liebermann e riduce il liquido di Fehling, dopo idrolisi con acidi diluiti.

Gr. 0,0911 dettero N cc. 17,00 a 11°,5 e 765 mm.: N trovato % 22,54; calcolato per $C_7 H_{15} N_3 O_3$, 22,22.

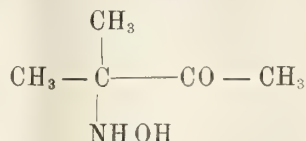
Isonitrammina del metil(2) butanone

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3\text{-}C\text{———}CO.CH_3 \\ | \\ N_2O_2H \end{array}$$

Questo composto si ottiene quando si fa nascere l'isonitramminossima dell'amilene in ambiente acido, nel quale essa perde rapidamente il gruppo ossimico.

Si scioglie nell'acqua il sale sodico dell' isonitramminossima, si aggiunge molto acido cloridrico e si fa concentrare su acido solforico. In breve tempo

si separano grandi cristalli tabulari, poligonali, trasparenti, incolori o leggermente azzurri, che fondono a 62°; nella soluzione rimane cloridrato di idrossilammina.

Il medesimo composto si può preparare, facendo agire l'acido nitroso sulla chetoidrossilammina

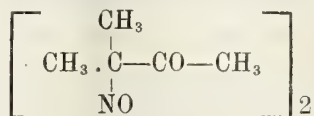
$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle NHOH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}—CO-CH_3$$

da me descritta in altra occasione [1]. Si mescolano a poco a poco due soluzioni acquose, diluite e raffreddate, del cloridrato della base ora rammentata e di nitrito sodico, e si fa concentrare, il tutto su acido solforico, nel vuoto. A poco a poco, si depongono i grandi cristalli della cheto-isonitrammina.

Questa è alquanto solubile in acqua calda: molto in alcool e in etere. Si purifica facilmente mediante cristallizzazione da tale solvente. Colora in azzurro la soluzione solforica di difenilammina; non dà nessuna colorazione con cloruro ferrico, come, invece, fanno molte altre isonitrammine. Nonostante la sua funzione chetonica, non reagisce in soluzione acquosa con semicarbazide o con idrazina. Ha reazione acida con la tintura di tornasole, e si scioglie nelle soluzioni concentrate dei carbonati alcalini; però i sali risultanti non sono così stabili come quelli dell'ossima relativa, e si idrolizzano facilmente. Nell'acqua subisce una parziale dissociazione ionica, come si può arguire dal fatto che il peso molecolare, determinato con il metodo crioscopico, in quel solvente, risulta, alla concentrazione del 0.77 %, 109 invece di 146.

La chetoisonitrammina è abbastanza stabile: cristallizza dall'acido cloridrico concentrato, e, sospesa nell'acqua, si può riscaldare senza che si decomponga, sino alla temperatura di 95°. Ma riscaldata a secco, verso 60° si colora in azzurro; poi fonde rapidamente, svolgendo vapori nitrosi, e dà un olio di color verde, che, in breve, cristallizza quasi per intiero.

La parte solida si separa dalla liquida, mediante lavaggio con etere, in cui la prima è poco solubile a freddo; indi si scioglie in esso all'ebollizione. Con il raffreddamento cristallizza in tavolette quadrangolari incolori, con p. f. a 99°. Non ha reazione acida; si dimostra un composto nitrosilico, colorando in azzurro la soluzione solforica di difenilammina. Probabilmente si tratta di un polimero

2-metil-2-nitroso-butanone

$$\left[CH_3.\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle NO}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}—CO—CH_3\right]_2$$

[1] Gazz. chim. ital., XL, II, 525.

poichè nè allo stato solido, nè in soluzione, o fuso, presenta il caratteristico colore azzurro dei composti nitrosilici monomolecolari. La esigua quantità, della quale potei disporre, non permise di compirne lo studio.

Ringrazio cordialmente il laureando sig. E. Taddei, per la sua valida collaborazione.

Chimica. — *L'essenza di Crithmum maritimum* Linn. *di Sardegna* [1]. Nota di L. Francesconi ed E. Sernagiotto, presentata dal Corrispondente L. Balbiano.

Nel raccogliere la Seseli Bocconi per lo studio dell'essenza [2] notammo, nella località in cui cresce, un'altra ombrellifera molto affine, il *Crithmum maritimum* Linn. (Criste marine dei francesi) la cui essenza, studiata da F. Borde [3] e quindi da M. Délépine [4], risultava per la maggior parte formata da pinene destrogiro, dipentene, p.cimene, etere metilico del timolo, dillapiolo, con traccie di eucaliptolo, di due fenoli liberi; di un prodotto di odore di Neroli, di un alcool di odor di rose e di un acido grasso di elevato peso molecolare. Poichè l'essenza di Seseli risultava per la massima parte di L-Pinene e di D.β. Fellandrene, abbiamo voluto vedere se, essendo le condizioni di vita e di ambiente identiche per le due piante, l'essenza del *Crithmum* cresciuto in queste località contenesse il Fellandrene, che per le speciali condizioni in cui si forma il nitroso cloruro è facile identificare anche se in piccola quantità ed in presenza di altri terpeni [5].

L'estrazione fatta a questo semplice scopo, di alcuni chilogrammi di erba, ci diede però un'essenza di costanti fisiche assai diverse da quelle date dai citati autori, perchè, specie il potere rotatorio delle prime frazioni era molto basso e lontano quindi dal 47°,45 della prima frazione dell'essenza del Délépine [6].

Ora è noto che, cambiando le condizioni di ambiente si possono avere delle notevolissime variazioni nei costituenti l'essenza di una pianta, e perciò abbiamo raccolto il *Crithmum* e fatto lo studio della sua essenza.

Si raccolse in due località diverse e si distillarono le sue parti aeree separatamente, ottenendo dei risultati che già *a priori* ci portarono a costituenti diversi da quelli dati dal Délépine, e che qui esponiamo sembrandoci che possano avere un interesse chimico e biologico pel fatto che le due piante

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari.
(2) Acc. Lincei, vol. XX, ser. 5ª, 2° sem., fasc. 6, pag. 249; Id. fasc. 9, pag. 481.
(3) Bull. Sciences farmac., tom. XVI, 1909, pag. 393.
(4) Bull. Soc. chim., tom. V, 1909, pag. 962; tom. VII, 1910, pag. 468.
(5) Acc. Lincei, vol. XX, ser. 5ª, 2° sem., fasc. 7, pag. 325.
(6) Loc. cit., pag. 469.

che fornirono le essenze, crebbero in località geograficamente e geologicamente differenti [1].

Estrazione dell'essenza. — L'estrazione dell'essenza fu fatta dapprima su tutta la pianta nel periodo immediatamente precedente l'emissione dei fiori (fine luglio). Iniziata la fioritura, iniziammo l'estrazione sulle diverse parti della pianta, nell'apparecchio usato per il Bupleurum F. con H = 2 e $^1/_2$ atm. che ci diede resa migliore.

Pianta di Carloforte (estate 1911). — Kg. 120 di erba integrale diedero gr. 110 di essenza. (Parte dell'erba erasi alquanto rovinata durante il viaggio). Resa 0,091 %. L'essenza ha un gradevole odore ricordante il prezzemolo, è densa, poco meno dell'acqua, di colore giallo-rossastro. Ridistillata lentamente in corrente di vapore ad H ord. dà due frazioni; una densa torbida rossastra, più pesante dell'acqua, che resta indietro, ed una notevolmente più leggera, quasi incolora di cui

$$Ps\ (27^\circ) = 0{,}8817\ ;\ \alpha . d = +\ 6^\circ{,}05\ ;\ Nd = 1{,}4813.$$

La reazione dell'essenza intera è leggermente acida:

$$Is = 5{,}19\ ;\ I.ac. = 9{,}40.$$

Si hanno cioè piccole quantità di eteri e di alcooli liberi.

Frazionando la parte volatile in palloncino Bruhl (ad H ord.) a 4 bolle si ha:

	P. eb.	Ps	Nd	d
I	177°	0,8498	1,4749	+ 9°,15
II	179-82°	0,8502	1,4770	+ 7,42
III	184-87°	0,8608	1,4793	+ 5,32
IV	residuo	0,9882	1,5049	+ 0,98

le quali ad H ord. dànno:

FRAZIONE I.

	P. eb.	Nd	d
A	175°	1,4724	+ 11°,99
B	176	1,4734	+ 8,77
C	178	1,4740	+ 8,86

[1] La pianta del Délépine fu raccolta fra Fouras e la Rochelle, nella spiaggia atlantica della Charente inf. in terreni Kidmeridgiani (giurese inf. serie neo-giurassica); calcari eolitici inferiori alla Rochelle (Lacroix, Mineralogie, vol. I, pag. 482; vol. III, pag. 495) e strati cenomaniani (Sup. cretaceo) a Fouras (A. del Lapparent, *Traité de Geologie*, Paris, 1906, pp. 1397-1398. La pianta nostra si raccolse alle « Tacche gianche » di Carloforte, isola di S. Pietro, su trachiti sopportate da tufi trachitici, del terziario medio ed a S. Elia nelle vicinanze di Cagliari (d'onde provenne la maggior parte del *Crithmum* da noi studiato), su di un lenzuolo di calcare Elveziano compatto a gres alternati a calcari argillosi, che molto probabilmente sono da riferirsi all'Aquitaniano. Dobbiamo queste indicazioni alla cortesia del chiar.mo prof. D. Lovisato.

FRAZIONE II.

D	178	1,4748	+ 8,01
E	180	1,4753	+ 6,71

FRAZIONE III.

F	182	1,4756	+ 0,94
G	187	1.4772	+ 0,77
Residuo	—	1,4877	0,00

Date le piccole quantità di alcooli dell'essenza integrale, non si fece il loro dosaggio nelle frazioni singole.

Fenoli. Cc. 10 dell'essenza vengono emulsionati con ccm. 40 di KOH al 15 %, in tubo graduato e dànno una diminuzione appena sensibile di volume, quindi solo tracce di fenoli.

Composti carbonilici. Cmc. 5 di essenza sbattuta con 20 cmc. di bisolfito sodico al 40 % e cmc. 5 di alcool, non dànno neppure dopo molti giorni, precipitato. È negativa la ricerca specifica del carvone, con idrogeno solforato. *Con acido solforico ed anidride acetica si ha colorazione rosso vinosa.*

Essenza del Crithmum di Capo S. Elia e spiaggia del Poetto (Cagliari 1911). — Kg. 188 della pianta integrale in corrente di vapore dànno gr. 300 di essenza. Resa 0,16 %. Ps = 0,9816 (29°); α.d + 3,18; Nd = 1,4978.

Acidità pressochè nulla. Is = 6,50; I. ac. = 11,24.

Odore gradevole di prezzemolo; colore giallo-rossastro.

Ridistillata lentamente in corrente di vapore dà una parte volatile (A) gr. 155 più leggera dell'acqua, ed una non volatile (B) più pesante, gr. 145.

B : Ps = 1,1463 ; α.d + 0°,79 ; Nd = 1,5249 ; Is = 7,51 ; I. ac. = 12,11.

A : Ps = 0,8611 : Nd = 1,4761 ; α.d + 5°,83 ; Is = 6,5 ; I. ac. = 11,24.

Questa ad H = 25 mm. dà:

	P. eb.	Ps	Nd	d
I	100°	0,8419	1,4738	+ 9°,04
II	102	0,8440	1,4733	+ 5,82
III	105	0,8481	1,4741	+ 3,61
Residuo	—	1,0201	1,5074	+ 1,01

L' I.s del residuo è = 10,01.

L'analisi dell'essenza integrale indica, in questa, notevoli quantità di composti ossigenati.

Sost gr. 0,2752 ; CO^2 gr. 0,7676 ; H^2O gr. 0,2276.

Pari a C % = 76,05 ; H % = 9,40. La prima frazione volatile si avvicina invece ad un terpene:

Sost. gr. 0,2236 ; CO^2 gr. 0,7314 ; H^2O gr. 0,2372.

Trovato : C % = 85,60 H % = 11,83. Calcolato per $C^{10}H^{16}$ C % 88,23. H % = 11,76.

Essenza di foglie di Crithmum di Cagliari (1911). — Kg. 290 di foglie dànno gr. 675 di essenza (Resa 0,33 %).

Ps 0,9889 ; Nd 1,4989 ; α.d + 3°,65.

Acidità quasi nulla. Is = 7,10 ; I. ac. = 10,47. Mancano i fenoli ed i composti carbonilici. In corrente di vapore ad H ord. dà le due frazioni volatile (A) e fissa (B) in quantità quasi eguali.

B : Ps = 1,2106 ; Nd = 1,5251 ; α.d + 0°,00 ; Is = 7,68 ; I. ac. = 10,96.

A : Ps = 0,8579 ; Nd = 1,4751 ; α.d = 7°,45.

Questa in bagno di lega ad H = 30 mm. dà :

	P. eb.	Ps	Nd	d
I	106°	0,8428	1,4708	+ 14°,37
II	108	0,8420	1,4706	+ 14,37
III	109	0,8432	1,4707	+ 9,97
IV	113	0,8427	1,4712	+ 8,74
V	—	0,8464	1,4716	+ 5,28
VI	—	0,8671	1,4781	+ 2,46
Residuo	—	1,0640	1,5152	—

La I e II riunite, dànno ad H ord. :

	P. eb.	Ps (21°)	Nd	d
A	174°	0,8452	1,4722	+ 15°,92
B	176	0,8455	1,4730	+ 15,02
C	177	0,8467	1,4739	+ 12,20
D fino a	183	0,8476	1,4758	+ 7,72

Essenza dei cauli (Cagliari 1911). — Kg. 86 di cauli dànno gr. 110 di essenza (Resa 0,12 %).

Ps = 1,0163 ; Nd = 1,5025 ; α.d + 2°,37.

L'essenza è difficile a separarsi per il Ps quasi eguale a quello dell'acqua; ha il solito odore gradevole; acidità quasi nulla.

Is = 6,80 ; I. ac. = 15,20, tracce di fenoli ed assenza di composti carbonilici. In corrente di vapore dà le due parti (A) e (B), delle quali la (B) è predominante. La parte A : Ps = 0,8791 ; Nd = 1,4792 ; α . d + 5°,24 ; Is = 8,87 ; I. ac. = 15,40.

Ad H = 45 mm. dà :

	P. eb.	Ps	Nd	α.d
I	112°	0,8432	1,4732	+ 9°,38
II	113	0,8436	1,4738	+ 6,03
III	114	—	1,4738	—
Residuo	—	0,9953	1,5013	+ 1,23

Essenza dei fiori (Cagliari 1911). — Kg. 35 di fiori dànno gr. 135 di essenza (Resa 0,38 %).

Ps = 0,9251 ; Nd = 1,4863 ; α . d + 5,20.

Acidità piccolissima, Is = 6,09 ; I. ac. = 10,18.

L'essenza è scorrevole, gialla verde, di odore acuto.

Col vapore ad H ord. dà le due frazioni (A) e (B) nel rapporto circa di 3 : 1 .

A : Ps = 0,8681 ; Nd = 1,4762 ; α . d + 6°,43.

Ad H = 36 mm. dà:

	P. eb.	Ps	Nd	α.d
I	106°	0,8443	1,4720	+ 10°,74
II	108	0,8451	1,4726	+ 7,92
III	110	0,8496	1,4738	+ 4.48
Residuo	—	1,361	1,5093	+ 0,05

Essenza dei semi (Cagliari 1911). — Kg. 15,500 di semi freschi dànno 48 gr. di essenza più leggera dell'acqua e di odore gradevole. L'estrazione in corrente di vapore, anzichè coll'apparecchio a pressione fu fatta pressione ordinaria.

Ps = 0,9822 ; Nd = 1,5005 ; α . d + 4°,39. Acidità nulla; Ps = 7,69; I. ac. = 18,93. In corrente di vapore dà (A) e (B) quasi eguali.

A : Ps = 0,8838 ; Nd = 1,4934 ; α . d + 5°,23.

Frazionata ad H ord.:

	P. eb.	Ps	Nd	α.d
I	178	—	1,4767	+ 11°,50
II fino a	180	—	1,4788	+ 7,85

Residuo fortemente colorato.

La parte meno volatile delle diverse essenze contiene una sostanza solida che si può separare dal magma o per raffreddamento con miscuglio frigorifero o per diluizione con alcool. Detta sostanza fonde a 64° ed è stabilissima. Di essa ci occuperemo più avanti.

Riuniamo in una tabella le costanti fisiche chimiche dell'essenza integrale e della parte più volatile, che più c' interessa:

Essenza integrale:	Pianta in t^e^	foglie	cauli	fiori	semi
Resa %	0,16	0,23	0,12	0,30	0,34
Ps	0,9816	0,9899	1,0163	0,9251	0,9822
Nd	1,4978	1,4989	1,5025	1,4863	1,5003
d	3°,186	3°,65	2°,37	5°,20	4°,39
Ind. sap.	6,50	7,10	6,80	6,09	7,69
Ind. sap.; Ac. . .	11,24	10,47	15,20	10,18	18,93
Etere	2,27	2,48	2,38	2,13	2,69
Alc. comb	1,80	1,96	1,87	1,68	2,12
Alc. orig.	1,30	0,92	2,33	1,13	3,10
Parte volatile:					
Ps	0,8612	0,8579	0,8791	0,8681	0,8838
Nd	1,4761	1,4751	1,4792	1,4762	1,4834
d	5°,83	7°,45	5°,24	6°,43	5°,23
Rapporto fra la parte volatile e la fissa	51,6/48,4	5/5	45,45/54,55	72/23	52/48

Conclusioni. — La resa, come si vede fu sempre piccola; inoltre le essenze risultarono diverse a seconda delle parti da cui provennero. La resa fu massima nei semi, diminuì gradatamente nei fiori, foglie, per ridursi ad un terzo nei cauli. Variano invece diversamente le proporzioni fra la parte volatile o terpenica e la parte più fissa. Negli organi eminentemente assimilatori, foglie, il rapporto è 1 : 1, mentre nei cauli, organi di traslazione, aumenta notevolmente la parte fissa in modo che il rapporto si riduce a $^4/_5$.

Nei fiori invece, dove l'essenza si va accumulando, la parte terpenica predomina con un rapporto di 3 : 1 nei semi il rapporto si riavvicina a quello delle foglie. Le quantità degli alcooli liberi e degli eteri sono piccole; tuttavia risulta che l'etere, pur mantenendosi pressochè uguale, ha un minimo nei fiori ed un massimo nei semi; l'alcool libero invece è in maggior quantità nei semi e diventa minimo nei fiori e nelle foglie. L'essenza distillata in corrente di vapore a pressione ordinaria si divide in due parti in quella volatile si accumulano in massima parte i componenti terpenici, in quella non volatile i composti ossigenati. Gli eteri e gli alcooli si spartiscono in

proporzioni pressochè uguali, ma ciò è relativo all'insistenza della distillazione. Ciò risulta dal confronto fra le proprietà chimiche delle due parti. Essi sono causa del leggero potere rotatorio che spesso si riscontra nella parte fissa e nelle ultime frazioni di quella volatile.

La parte terpenica consta evidentemente di due terpeni almeno; ma il potere rotatorio basso, l'elevato indice di rifrazione delle prime frazioni, escludono, insieme con l'elevato punto di ebullizione di queste, che il loro costituente principale possa essere il destro pinene, che invece fu trovato predominante nell'essenza studiata dal Délépine.

Invece si prevede l'esistenza di un terpene a due doppî legami, destrogiro. Le costanti fisiche delle due ultime frazioni, non escludono *a priori* che si tratti di Dipentene, sebbene questo abbia normalmente un punto di ebullizione un poco più basso. Lo studio chimico dell'essenza chiarirà la sua costituzione.

Appendice. — Nell'agosto-settembre 1912, ripetemmo l'estrazione dell'essenza per verificare i dati ottenuti nell'anno precedente sulla natura dei suoi componenti e completarne lo studio.

Kg. 367,5 di erba ci diedero gr. 930 di essenza (Resa 0,25 $^0/_0$) che distillata lentamente in corrente di vapore, si scinde nelle due solite frazioni: una volatile (gr. 365) ed una più pesante (gr. 556).

La parte volatile, sottoposta a distillazione frazionata (H = 759,7) dà:

	P. eb.	Nd	Deviaz. (tubo 1 dem)
I	172°	1,4737	+ 0,502
II	173	1,4748	+ 0,468
III	174	1,4755	+ 1,105
IV	175	1,4765	+ 3,986
V	176	1,4777	+ 3,464
VI	177	1,4789	+ 3,628
VII	178	1,4800	+ 2,994
VIII	179	1,4806	+ 3,058
IX	180	1,4792	+ 2,454
X	181	1,4795	+ 2,00
XI	182	1,4803	+ 2,566
XII	183-90°	1,4822	+ 2,498
XIII	190 in su	1,4859	+ 3,324
Residuo	—	1,5048	—

Su queste frazioni si ripeterono le ricerche eseguite sull'essenze del 1911. Il loro risultato sarà oggetto della Nota seguente.

Chimica. — *Contributo allo studio dell'azione di alcuni acidi organici nella scomposizione dell'acqua ossigenata* [1]. Nota di C. Porlezza e G. Norzi, presentata dal Socio R. Nasini.

Tra i numerosi studî eseguiti sull'acqua ossigenata, vi è quello riguardante la stabilità delle sue soluzioni, problema di qualche interesse sotto molteplici aspetti e in particolare sotto l'aspetto industriale. Infatti su tale questione non mancano ricerche intese soprattutto a studiare l'influenza dell'aggiunta di sostanze estranee alle soluzioni di acqua ossigenata allo scopo di aumentare la conservabilità di questa o studiarne il processo di decomposizione.

Così abbiamo i lavori di W. Spring [2], di Kastle e Clarke [3] che studiano la decomposizione di soluzioni di acqua ossigenata riscaldandole dopo aggiunta di diverse sostanze. Ultimamente Lemoine [4] ha studiato la decomposizione dell'acqua ossigenata mediante il calore; altri osservatori avevano esaminato l'influenza di altri agenti quali la luce, l'emanazione di radio, i fermenti inorganici e organici, ecc.

Una intera serie di ricerche riguarda poi i ritardi o gli acceleramenti che si osservano nella scomposizione dell'acqua ossigenata (provocata da metalli od ossidi metallici) per aggiunta di diverse sostanze. Si tratta però in massima parte di esperienze sui cosiddetti « veleni » dei catalizzatori, e infatti vengono sperimentati HCN, H_2S, urea, tiourea e varii sali inorganici.

La parte del problema che più a noi interessava era però quella dei mezzi impiegati per la conservazione dell'acqua ossigenata.

W. Heinrici [5] nel 1906, in un suo brevetto, consiglia l'aggiunta di piccole quantità di sostanze a reazione neutra della categoria delle ammidi, immidi e dei derivati di alcune basi aromatiche.

Prima di quest'epoca venivano nell'industria usati allo stesso scopo il timolo, β-naftolo, mentolo, solfato di chinino, glicerina, ecc., ed anche acetanilide.

A. Fischer [6] nel 1907 trovò che gli acidi H_2SO_4, HCl, H_3PO_4 diluiti sono capaci, anche in piccola quantità, di rallentare in modo rilevante la

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.
[2] Z. f. phys. Ch., *19* (1896), pag. 161 (R.).
[3] Chem. Zentralblatt., 1902, I, pag. 453.
[4] C. R., *155* (1912), pag. 9.
[5] Chem. Zentralblatt, 1906, II, 1096.
[6] Chem. Zentralblatt, 1907, I.

velocità di scomposizione dell'acqua ossigenata; nello stesso senso, ma in molto minor grado, agisce l'acido borico. L'acido ossalico non scompone affatto le soluzioni diluite di acqua ossigenata, anzi arresta quasi (aggiunto a tali soluzioni nella dose 1 ‰ - 2 %) la scomposizione dell' acqua ossigenata stessa.

Nel 1908 e 1909 si hanno due brevetti di Merck (1) sull'impiego degli acidi urico e barbiturico per mantenere a lungo l'acqua ossigenata. Pure nel 1908 A. Queisser (2) brevetta l'aggiunta di salda d'amido e altre sostanze vegetali, quali la gomma arabica, ecc.; Arndts (3) in altro brevetto consiglia l'aggiunta (alle soluzioni di acqua ossigenata) di corpi della classe dell'acido tannico, come gli acidi gallico e pirogallico.

Fleissig (4) nel 1910 esaminò la conservabilità di diverse acque ossigenate commerciali e di diverse soluzioni di acqua ossigenata cui erano state aggiunte le sostanze comunemente usate per conservarle. Nel 1911 si trova un brevetto (5) riguardante l'aggiunta di alcool a tale scopo.

Finalmente nel 1912 Schlaugk (6) consiglia, sempre per lo stesso scopo, l' impiego di p-acetilamidofenolo.

Attratti da tale questione, ci siamo proposti di vedere se, oltre agli acidi succitati, altri acidi organici erano capaci di rallentare la decomposizione dell'acqua ossigenata.

Allo scopo però di poter fare parecchie esperienze in tempo relativamente breve, abbiamo studiato la decomposizione dell'acqua ossigenata mediante un catalizzatore, e a questo sistema abbiamo poi aggiunti i diversi acidi organici che era nostra intenzione impiegare, per osservare un eventuale rallentamento nella velocità di decomposizione dell'acqua ossigenata stessa.

Per la preparazione della soluzione di acqua ossigenata si operò nel solito modo, cioè partendo dal perossido di bario.

Si cominciò anzitutto dal purificare questo composto sciogliendolo in acido cloridrico e trattando questa soluzione con acqua di barite per eliminare Fe, Al, ecc.; dopo filtrazione si aggiunse soluzione di idrato di bario in eccesso, e così si ottenne il perossido di bario puro che venne raccolto su filtro e lavato fino a scomparsa della reazione del cloro. Il perossido di bario venne poi trattato con acido solforico, e la soluzione di acqua ossigenata così ottenuta venne sottoposta, dopo filtrazione, alla distillazione nel vuoto. Non ci preoccupammo di ottenere una soluzione concentrata, bastando al nostro scopo una soluzione diluita.

(1) Chem. Zentralblatt, 1908, II, pag. 1653 e 1909, II, pag 2054.
(2) Chem. Zentralblatt, 1908, I, 1342.
(3) Chem. Zentralblatt, 1908, I, 1438.
(4) Chem. Zentralblatt, 1910, I, 55.
(5) Chem. Zentralblatt, 1911, II, 1077.
(6) Chem. Zentralblatt, 1912, I, 296.

Ottenuta così la soluzione di acqua ossigenata pura, abbiamo pensato alla scelta del catalizzatore che agevolasse, come si è detto, la scomposizione dell'acqua ossigenata allo scopo di vedere quale influenza esercitassero su tale catalisi i diversi acidi che ci proponevamo di studiare.

Fu scelto a tale scopo il solfato manganoso sia perchè, avendo intenzione di eseguire le titolazioni dell'acqua ossigenata con permanganato, tale composto non influiva sulla titolazione, sia perchè già Bredig e Müller [1] avevano accertato un'influenza catalitica positiva del solfato manganoso sulla scomposizione dell'acqua ossigenata. Però Bredig e Müller hanno studiato tale catalisi in soluzione alcalina, mentre nel nostro caso doveva agire in soluzione neutra; abbiamo quindi dovuto fare delle esperienze preliminari allo scopo di trovare le condizioni opportune.

Prima di esporre i risultati delle nostre esperienze, diciamo subito che gli acidi organici da noi adoperati, vennero purificati, non solo per averli più puri, ma anche perchè essendo essi in generale assai poco solubili il prepararli di fresco e in stato finamente suddiviso significava aumentarne la solubilità.

Le titolazioni dell'acqua ossigenata sono state fatte, come si è detto, con permanganato e in soluzione solforica; il permanganato usato era circa $\frac{n}{100}$. Per quanto poi concerne la soluzione di acqua ossigenata si fece in modo che preparando i singoli miscugli si venisse ad avere inizialmente nel miscuglio stesso la concentrazione di circa $\frac{1}{50}$ g. mol. H_2O_2 per litro.

Ancora riguardo agli acidi impiegati osserviamo che essi in genere non hanno un'azione sensibile sul permanganato; tuttavia anche dove ha luogo una riduzione del permanganato (come nel caso dell'acido ossalico) facciamo rilevare come ciò non porti differenza nei risultati delle esperienze trattandosi di un fattore che si può ritenere quasi assolutamente costante.

La temperatura media a cui furono fatte le esperienze è di 25°. In quanto segue vengono esposti i risultati delle esperienze da noi eseguite.

Anzitutto per studiare l'influenza del solfato manganoso in soluzione neutra sulla velocità di scomposizione dell'acqua ossigenata, si feceso diverse prove impiegando la soluzione di acqua ossigenata ottenuta nel modo indicato, e aggiungendovi un certo numero di cm.^{3} di soluzione di $MnSO_4$. Di questa ne fu usata inizialmente una contenente $\frac{1}{100.000}$ di g. mol. $MnSO_4$ per cm.^{3} e via via venne aumentata la quantità di solfato manganoso finchè si giunse a riscontrare un'azione catalitica nettamente sensibile sulla soluzione di acqua ossigenata.

(1) Zeitschr. f. phys. Ch., *31* (1899), pag. 258.

Si ebbero i seguenti risultati:

I. Prova:

$$5 \text{ cm.}^3 \text{ soluzione } H_2O_2 + 1 \text{ cm.}^3 \frac{MnSO_4}{100.000} + 15 \text{ cm.}^3 H_2O \text{ (vol. tot. 21 cm.}^3\text{)}.$$

Tempi	cm.^{3} di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.^{3} del miscuglio
0	14.1
3 ore	13.7
17 "	12.7
30 "	11.9

Essendo qui troppo lento il processo di decomposizione dell'acqua ossigenata, si preparò un altro miscuglio:

II. Prova:

$$5 \text{ cm.}^3 \text{ soluzione } H_2O_2 + 10 \text{ cm.}^3 \frac{MnSO_4}{100.000} + 6 \text{ cm.}^3 H_2O \text{ (vol. tot. 21 cm.}^3\text{)}.$$

Tempi	cm.^{3} di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.^{3} del miscuglio
0	14
5 ore	13.3
10 "	12.8

Da questa II prova scaturisce che anche in soluzione neutra il solfato manganoso esercita, a seconda della quantità, un'azione catalitica acceleratrice sulla scomposizione dell'acqua ossigenata; se ne deduce però altresì che affinchè la velocità di reazione sia sufficientemente grande, occorrono quantità relativamente forti di $MnSO_4$. Si preparò quindi una soluzione di solfato manganoso contenente $\frac{1}{1000}$ di gr. mol. per cm.^{3}. Si ebbe così:

III. Prova:

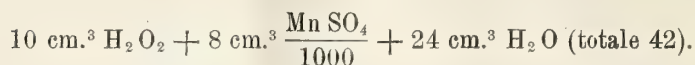
$$5 \text{ cm.}^3 H_2O_2 + 4 \text{ cm.}^3 \frac{MnSO_4}{1000} + 12 \text{ cm.}^3 H_2O \text{ (vol. totale 21 cm.}^3\text{)}.$$

Tempi	cm.^{3} di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.^{3} del miscuglio
0	14.1
3 ore	13.1
18 "	10.6
25 "	9.7

Da tali numeri risulta che in questo caso si ha una scomposizione abbastanza rapida dell'acqua ossigenata; e perciò nelle esperienze che seguono abbiamo sempre preparato miscugli le cui soluzioni fossero vicine a questi rapporti di concentrazione. Nelle condizioni, ora esposte, prolungando l'osservazione per un tempo abbastanza lungo, abbiamo ottenuto i valori riportati nella tabella I. Esprimendo poi graficamente questi dati, cioè riportando semplicemente come ordinate i cm.^{3} di permanganato impiegati per la tito-

lazione, nei tempi successivi, di 5 cm.[3] di miscuglio, si ottiene la curva I (ved. fig.); è ovvio che in tal modo le ordinate della curva risultano proporzionali alla quantità di acqua ossigenata presente ai varî tempi.

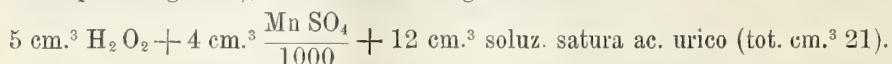
Tabella I (curva I).

$$10\ cm.^3\ H_2O_2 + 8\ cm.^3\ \frac{Mn\,SO_4}{1000} + 24\ cm.^3\ H_2O\ (totale\ 42).$$

Tempi	cm.³ di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.³ del miscuglio
0	14.1
5 ore	12.9
23 »	10.3
32 » e 30′	9.4
50 »	7.6
56 » e 30′	6.8
72 » e 30′	4.8
79 »	4.0

Stabilito così l'andamento della scomposizione in presenza di solfato manganoso, si passò a fare le esperienze relative agli acidi organici, sostituendo in tutto o in parte i cm.[3] di acqua distillata con altrettanti cm.[3] di soluzioni degli acidi da studiare. Per il resto cercammo di mantenerci, come abbiamo detto, all'incirca negli stessi rapporti di concentrazione usati nelle esperienze suesposte.

1. *Acido urico.*

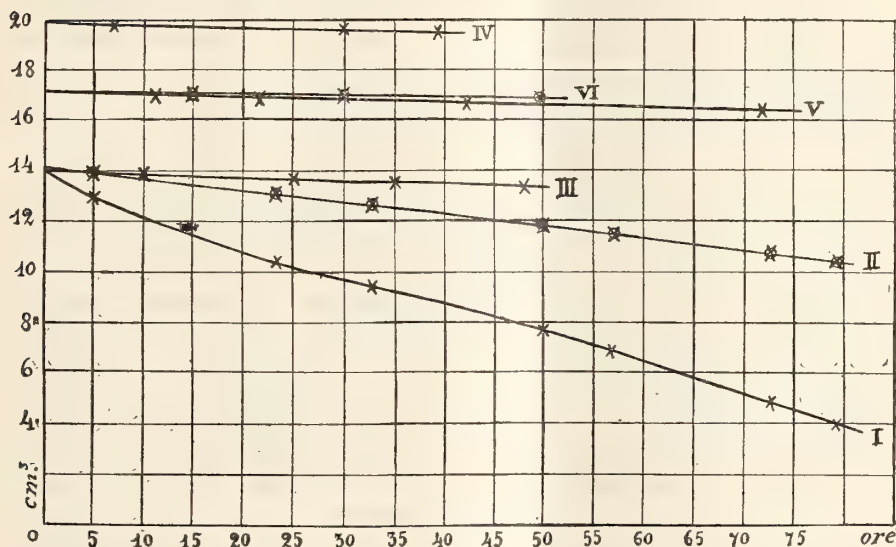
Ai cm.[3] di acqua distillata delle esperienze precedenti si sostituirono altrettanti cm.[3] di soluzione satura di acido urico. Così in una prima prova (che corrisponderebbe alla prova III con solfato manganoso puro e semplice ed acqua ossigenata), si ottennero i seguenti risultati:

$$5\ cm.^3\ H_2O_2 + 4\ cm.^3\ \frac{Mn\,SO_4}{1000} + 12\ cm.^3\ soluz.\ satura\ ac.\ urico\ (tot.\ cm.^3\ 21).$$

Tempi	cm.³ di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.³ del miscuglio
0	14.2
17 ore	13.0
25 »	12.5
40 » e 30′	11.8

Considerato il notevole rallentamento che si desume da questi numeri, venne istituita l'esperienza parallela a quella riportata nella tabella I. La tabella II ne riassume i risultati e la curva II ne riproduce l'espressione grafica.

TABELLA II (curva II).

10 cm.³ H_2O_2 + 8 cm.³ $\frac{Mn\,SO_4}{1000}$ + 24 cm.³ soluzione satura acido urico (totale 42).

Tempi	cm.³ di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.³ del miscuglio
0	14.2
5 ore	13.9
23 »	13.0
32 » e 30′	12.6
50 »	11.8
56 » e 30′	11.5
72 » e 30′	10.7
79 »	10.4

È già evidente in questi numeri, e soprattutto nella curva corrispondente ad essi, il forte rallentamento nella scomposizione dell'acqua ossigenata apportato dall'aggiunta di acido urico rispetto all'esperienza con acqua ossigenata e solfato manganoso solo.

2. *Acido benzoico.*

Analoghe esperienze vennero fatte con soluzione satura di acido benzoico; i risultati sono esposti nella seguente tabella, e graficamente rappresentati dalla curva III.

TABELLA III (curva III).

10 cm.^{3} H_2O_2 ; 8 cm.^{3} $\frac{Mn\,SO_4}{1000}$; 24 cm.^{3} soluzione satura acido benzoico (totale 42).

Tempi	cm.^{3} di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.^{3} del miscuglio
0	14.0
10 ore	13.8
25 »	13.6
35 »	13.4
48 »	13.3

L'acido benzoico si dimostrerebbe quindi un ottimo catalizzatore negativo.

3. *Acido ossalico.*

I risultati ottenuti con questo acido confermano il fatto accertato da A. Fischer e che noi abbiamo citato al principio di questa Nota, vale à dire che è anch'esso un energico catalizzatore negativo; i risultati stessi sono riassunti nella tabella seguente:

TABELLA IV (curva IV).

$$10\text{ cm.}^3\ H_2O_2 + 4\text{ cm.}^3\ \frac{Mn\,SO_4}{1000} + 3\text{ cm.}^3\ (COOH)_2\ \frac{n}{100} + 17\text{ cm.}^3\ H_2O$$

(volume totale 34 cm.^{3}).

Tempi	cm.^{3} di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.^{3} del miscuglio
0	20
7 ore	19.8
30 »	19.7
39 »	19.6
48 »	19.5

4. *Acido ippurico.*

I risultati ottenuti con questo acido sono riportati nella seguente tabella:

TABELLA V (curva V).

$$10\text{ cm.}^3\ H_2O_2 + 4\text{ cm.}^3\ \frac{Mn\,SO_4}{1000} + 20\text{ cm.}^3\text{ soluzione satura acido ippurico}$$

(volume totale 34 cm.^{3}).

Tempi	cm.^{3} di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.^{3} del miscuglio
0	17.1
11 ore	16.9
22 »	16.8
42 »	16.7
72 »	16.3

Siccome nelle esperienze riportate nelle tabelle IV e V abbiamo usato concentrazioni un po' diverse in H_2O_2 ed $MnSO_4$, riportiamo qui per comodità di confronto un'esperienza eseguita in identiche condizioni, ma con acido benzoico.

TABELLA VI (curva VI).

$$10 \text{ cm.}^3 \, H_2O_2 + 4 \text{ cm.}^3 \frac{MnSO_4}{1000} + 20 \text{ cm.}^3 \text{ soluz. satura acido benzoico}$$
(volume totale 34 cm.³).

Tempi	cm.³ di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.³ del miscuglio
0	17.1
15 ore	17.0
30 "	16.9
49 "	16.8

I quali dati, espressi graficamente, dimostrano come in tali condizioni l'acido benzoico sia un miglior catalizzatore negativo dell'acido ippurico.

Concludendo, possiamo dedurre dalle esperienze fatte:

a) Che il solfato manganoso anche in soluzione neutra esercita una influenza notevole sulla scomposizione dell'acqua ossigenata.

b) Il processo di decomposizione viene notevolmente rallentato dall'acido urico, e in grado anche più elevato degli acidi ossalico, ippurico e benzoico. E poichè dell'acido urico è nota l'influenza conservatrice sulle soluzioni di acqua ossigenata, non crediamo arrischiato dedurre che nello stesso senso, e in grado più elevato, dovrebbero agire gli altri acidi da noi studiati. Abbiamo tuttavia intenzione di proseguire le presenti ricerche.

Chimica. — *Sulla reazione del nitroprussiato con l'acetone.* Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio A. ANGELI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Agronomia. — *Sull'emendamento di un terreno agrario presso Roma.* Nota di G. de Angelis d'Ossat, presentata dal Socio R. Pirotta.

Sull'altipiano dell'Agro Romano, in molti casi, anche quando si può praticare l'irrigazione, non si ottengono i risultati sperati con la coltivazione dei prati artificiali. Ciò devesi precipuamente attribuire alla deficienza di *humus* ed alle attitudini negative del terreno alla conservazione dell'umidità. Queste terre cedono troppo facilmente le acque assorbite e quindi non si elaborano in esse gl'ingredienti indispensabili, nella proporzione desiderata, alla produzione intensiva. Le mie precedenti ricerche in proposito legittimano le osservazioni che espongo.

D'altra parte posso concludere sopra esperienze, — condotte sotto la mia direzione e colla maggiore cautela possibile, — che terreni, nel complesso meno feraci, possono dare maggiore produzione quando le condizioni climatiche li favoriscono (in ispecie l'umidità), rispetto ad altri che si debbono riconoscere provvisti di maggiori requisiti di feracità, ma cui riuscirono contrarie le stesse condizioni meteorologiche.

Rendere quindi il terreno corrispondente, — con le sue proprietà meccaniche, fisiche, litologiche e chimiche, — all'ambiente climatico medio naturale od artificiale rispetto alle coltivazioni che si vogliono praticare, dovrebbe costituire lo scopo ultimo dell'agricoltura che si propone il massimo reddito assoluto [1].

Questo ordine di idee cercai di applicare al caso di un terreno molto vasto sull'altipiano romano e che si estende dalle porte orientali della capitale sino alle pendici del vulcano Laziale. Alludo al livello più elevato delle pozzolane, le pozzolanelle, le quali affiorano largamente nel settore indicato. Rimando per brevità a quanto già esposi intorno a questo elemento stratigrafico per ciò che riguarda la diffusione, la natura litologica, la formazione dei terreni autoctoni, la capacità idrica, il disseccamento, ecc. ecc.

Presentemente renderò conto del modo che reputo debba seguirsi nello studio sull'emendamento di un terreno di tal sorta per renderlo atto alle coltivazioni intensive e specialmente a prato artificiale.

Il lato più importante della questione è sicuramente quello economico: ma questo penso debba essere subordinato all'esito di esperienze di labora-

[1] Da questo principio dovrebbe prendere le mosse la vera *meteorologia agraria*, cui spetterebbe certamente una maggiore considerazione presso gli studiosi di scienze agrarie.

torio, dovendo queste rintracciare le sostanze che acconciamente rispondono allo scopo e fissarne le relative proporzioni. Dopo ciò sarà necessario ricercare le sostanze utili nei giacimenti più vicini per limitare le spese. Finalmente con una esperienza di campo non solo si controlleranno i risultati ottenuti in laboratorio, ma sarà permesso riconoscere i dati economici necessarî per l'impostamento del problema che riguarda la convenienza o meno del trattamento proposto.

Solo dopo aver esaurito i due ordini d'indagine indicati si potrà allàrgare l'esperimento con le maggiori probabilità di riuscita, sia dal lato della produzione come da quello del vantaggio.

Senza dilungarmi ulteriormente a chiarire i concetti preposti passo allo studio di laboratorio del caso accennato, nella speranza che siano proseguite da qualche agricoltore intelligente le esperienze di campo.

A causa del largo affioramento delle *pozzolanelle* e per la mancanza di profonde incisioni — avendo rivolto la mia attenzione nel bel mezzo delle pozzolanelle costituendo questo il caso più difficile — intorno ad un largo tratto non si trovano rocce che possano servire ad emendamento. La unica che dovevasi prendere in esame, a causa della frequente sottoposizione, è il *tufo terroso*, il quale spesso presentasi molto argilloso e non sprovvisto di elementi utili all'agricoltura. Fu giocoforza pensare pure a rocce più lontane e più opportune alla bisogna. Poichè le *marne* del Monte Vaticano si trovano in condizioni di non difficile estrazione, lungo la linea ferroviaria e da me già riconosciute ricche di carbonato di calcio e provviste di anidride fosforica non esitai di metterle a partito nelle esperienze.

Raccolsi così personalmente le seguenti rocce:

Pozzolanella, via Latina, presso la stazione del Tavolato.
Tufo terroso, via Appia Nuova, presso i Cessati Spiriti.
Marna, Monte Vaticano, vicolo del Gelsomino.

Con queste preparai cinque campioni medî, procurando di ottenere le mescolanze più perfette possibili e cioè:

I. *Pozzolanelle*;
II. *Pozzolanelle* $^3/_4$, a volume +, *Tufo terroso* $^1/_4$;
III. *Tufo terroso*;
IV. *Pozzolanelle* $^3/_4$ + *Marna* $^1/_4$;
V. *Marna*.

La marna ed il tufo terroso furono anteriormente vagliati ad un mm. In seguito indicherò i campioni con i numeri romani corrispondenti.

Con le cautele del caso posi i materiali dei cinque campioni nei cilindri del Wahnschaffe, onde sottoporli ad esperienze. L'altezza di cm. 14 reputai sufficiente, come minimo, per un prato artificiale.

Misurai per ciascuno — nelle stesse condizioni — il tempo decorso dall'immersione nell'acqua sino all'arrivo di questa alla superficie superiore, ottenendo così la *velocità relativa di salita* dell'acqua nelle rocce in mm. e per minuto primo:

Tabella I.

I.	mm. 3,1	
II.	» 2,9	Temp. C. 12°,5
III.	» 5,1	$t = 1'$
IV.	» 1,1	
V.	» 0,3	

I valori ottenuti stanno rispettivamente come i numeri:

10,3 : 9,6 : 17 : 3,6 : 1.

I campioni, preventivamente pesati, furono lasciati in acqua, in ambiente saturo di umidità. Furono poi pesati ogni 24 ore sino a peso costante, eliminata la sgocciolatura. Si ottenne così per la *ritenuta* d'acqua o *capacità* idrica i risultati consegnati nella seguente tabella [1]:

Tabella II.

Campioni	Pesi in gr. nei giorni di Novembre 1912.								Differenza in +	Aumento acqua per cento	
	21	22	23	24	25	26	27	28		Peso	Volume
I	165.3	232.8	234.6	235.2	235.8	236.7	236.7	—	71.4	43.13	47.60
II . . .	176.0	245.6	246.5	248.7	248.8	249.3	250.1	250.1	74.1	42.10	49.40
III . . .	166.1	255.3	256.0	256.7	256.9	256.9	—	—	90.8	54.66	60.53
IV . . .	182.1	256.9	257.6	259.1	260.1	260.1	—	—	78.0	42.83	52.00
V	166.5	249.1	251.0	251.0	—	—	—	—	84.5	50.75	56.33

[1] Qui mi cade in acconcio correggere omissioni, trasposizioni, errori di stampa e di calcolo — che del resto appaiono manifesti dai dati — che si verificarono nella

Durante l'esperienza la temperatura oscillò da un massimo di 16°.2 C. ed un minimo di 8°.

Anche il *disseccamento* delle rocce fu determinato col metodo in uso nel laboratorio che dirigo. Si riempiono con roccia, carica d'acqua sino a completa tenuta, cubetti di rete metallica (lato cm. 5: maglie mm. 1). Si espongono all'aria — nelle stesse condizioni e collocati ad ugual distanza intorno ad una circonferenza — e si pesano ogni giorno sino a peso costante. I dati ricavati sono esposti nel quadro seguente:

TABELLA III.

Campioni	Pesi in gr. nei giorni di Dicembre 1912.													Differenza in —	Perdita per cento a	
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		Peso	Volume
I.	144.1	136.3	123.8	109.8	100.2	97.2	96 2	96 2						47.9	33.24	38.32
II.	149 9	141.9	128 5	115.5	106.8	103	102.2	101.4	101.4					48.5	32.35	38 80
III.	179.9	171.8	158.4	144.5	131.5	122.3	120.8	118 7	116.1	115.4	115.1	115.1		64.8	36.03	51.84
IV.	185.4	176 4	164.3	150.6	140	133.2	132.5	131.5	130.9	130.6	130.3	130.3		55.1	29.71	44 08
V.	187.6	178.3	165.7	153 7	143.8	136 4	130.8	126.1	124.7	123.8	123.7	123.3	123 3	64.3	34.27	51.44

Temperatura massima 16°,2 e minima 8° C. Cubi di 5 cm. di lato: maglia mm. 1.

mia II Nota « *Le rocce e le acque dell'Agro Romano rispetto alla calce.* Rend. R. Accad. Lincei, 5 marzo 1911, I sem., fasc. 5° ».

In fondo a pag. 351 si devono sostituire i seguenti numeri e rispettivamente alterare la fig. 7 della pagina seguente.

« A peso: 35,95 — 34,12 — 32,73 — 45,36. — A volume: 42,93 — 39,40 – 37,86 — 45.33.

A pag. 353, nella tabella IV. Dove è scritto *peso* devesi sostituire *differenza* e poi aggiungere:

« A peso: 25,95 — 24,26 — 24,86 — 28,86. — A volume: 31,60 — 27 — 31,20 — 33,80. In fondo nella stessa pag.: m³. 2146,5 — 1970 — 1893 — 2266.

Finalmente a pag. 354 si devono sostituire i numeri e cambiare la relativa dicitura: m. 2,101 — 2,289 — 2,382 — 1,989.

Dalle tabelle II e III si ricava la seguente:

TABELLA IV.

Campioni	Numero dei giorni impiegati per giungere a peso costante nella ricerca:	
	Capacità idrica	Disseccamento
I	5	6
II . . .	6	7
III . . .	4	10
IV . . .	4	10
V . . .	2	11

Per conoscere le differenze che si potevano riscontrare saggiando quantità diverse nei miscugli e ciò specialmente in riguardo al fattore economico dell'esperimento, si eseguirono altre prove.

Si presero le mescolanze di rocce:

VI. *Pozzolanelle* 3/4 a volume + *Marna* 1/8 + *Tufo terroso* 1/8.
VII. *Pozzolanelle* 3/4 " + *Marna* 1/8 + *Tufo terroso* 1/8.

In tutti e due i campioni, tanto la marna che il tufo terroso, furono vagliati ad un millimetro: però nel campione VI si mescolò il tutto; mentre nel VII si misero le due rocce ultime, mescolate, nella sola sommità, memori di una classica e nota esperienza.

Per la *velocità relativa di salita* si ricavarono i valori, per minuto primo,

VI . . . . . mm. 3,2 (: 10,6),
VII . . . . . " 3,2 (: 10,6),

che risultarono quasi uguali a quelli del I campione. La identicità del resultato mi sconsigliarono a proseguire ulteriori ricerche sugli stessi campioni.

Le esperienze tutte dimostrano chiaramente che la *marna* apporta un più efficace emendamento alle *pozzolanelle* rispetto a quello che v'induce il *tufo terroso*.

1. La *velocità relativa di salita* nelle *pozzolanelle* — risultata pari a 10,3 — cambiò così profondamente coll'aggiunta della *marna* da divenire 3,6; mentre col *tufo terroso* si abbassò appena sensibilmente a 9,6: pur

essendo per la *marna* e per il *tufo terroso* uguale rispettivamente ad 1 e 17.

Una quantità minore di queste due ultime rocce, sia mescolata (campione VI) sia posta solo superiormente (campione VII), non ha dato differenze sensibili.

Quindi per questo riguardo, devesi preferire la *marna* e questa nella proporzione indicata.

2. Considerando la *capacità idrica* nell'aumento a peso si osserva che la *pozzolanella* con il *tufo terroso* (II) diminuì in valore rispetto alla sòla *pozzolanella* (I), quantunque la capacità del solo *tufo terroso* (III) fosse maggiore. La *marna* invece (V) quantunque presenti una minore capacità rispetto al III, pure indusse al IV un abbassamento minore.

La stessa constatazione si rileva, con maggiore evidenza, nell'aumento a volume. Infatti si può così esprimere il risultato facendo astrazione delle proporzioni quantitative delle rocce:

47,60 con 60,53 ha dato *49,40*; mentre
47,60 con 56,33 ha dato *52*.

Quindi il diverso comportamento della *marna* e del *tufo terroso* emerge lampante.

La tabella IV ci fa conoscere nel fenomeno il fattore tempo e pure sotto questo riguardo se ne conclude la superiorità della *marna*. La *pozzolanella*, il *tufo terroso* e la *marna* ebbero bisogno rispettivamente di (I) 5, (II) 4. (V) 2 giorni per giungere a peso costante. Ora il I col III cioè il II impiegò 6 giorni; mentre ne furono sufficienti 4 per il IV, cioè il I col V.

3. Il *disseccamento* considerato tanto nella perdita a peso che a volume conferma pienamente le conclusioni inferite per la capacità idrica. L'andamento poi del fenomeno, come appare dalla tabella IV, si svolge mostrando la superiorità della marna rispetto al tufo terroso. La *pozzolanella* (I) che dissecca in 6 giorni, con l'aggiunta del tufo terroso (che ne ha bisogno di 10 [III]) si prosciuga in 7 (II): mentre che la stessa roccia I, con l'addizione della marna V (giorni 11) si dissecca in ben 10 giorni.

L'andamento del IV campione, rende palese la maggiore sensibilità, favorevole, del campione I rispetto alla marna (V); infatti mentre il II si sviluppa parallelamente alle curve dei componenti, il IV invece dal 7 all'8 dicembre tagliò la curva del V.

Oltre le ragioni addotte ben altre si possono citare che dimostrano le utilità della marnatura delle pozzolanelle: spigolerò le principali.

Le proprietà meccaniche e fisiche del terreno diventano con la marna più favorevoli alla coltivazione del prato artificiale emendandole a vantaggio rispetto all'umidità.

La minore permeabilità del suolo all'aria farà conservare più lungamente le sostanze organiche.

La maggiore umidità fomenterà l'attività batterica, la quale troverà pure un ambiente più propizio per la presenza del carbonato di calcio.

La persistenza dell'umidità, con gli altri agenti sempre presenti, decomporrà i minerali e le rocce risultando disponibili per le piante quantitativi maggiori di basi utili ed aumenterà la parte argillosa del terreno che concorrerà ad aumentare il vantaggio dell'emendamento.

La marna, oltre all'argilla, apporterà al terreno, che difetta molto di calce, una grossa proporzione di carbonato di calcio ed una discreta di anidride fosforica. La marna Vaticana da me analizzata nel 1901 diede di carbonato di calcio 33,65 %: ora avendo ripetuto, più volte col metodo Rose, l'anilisi sopra la marna adoperata nell'esperimento vi ho trovato una media di 28,79 % di $CaCO^3$. L'anidride fosforica determinata come fosfato di calcio è riuscita pari a 0,4 %: quantità corrispondente alle più ricche marne, come si rileva da parecchie analisi riportate dal Rosenbusch.

La quantità di marna che si è addimostrata necessaria nelle esperienze risulta abbastanza elevata e tale da giustificare il dubbio sulla convenienza economica della marnatura nel caso in istudio. Presentemente però non si possiedono dati positivi per risolvere la questione, dacchè da una parte non si conosce la sopraproduzione che si può ottenere e dall'altra non è dato stabilire la spesa necessaria all'estrazione della roccia, al trasporto ed allo spargimento.

Compilando il bilancio si dovrà contemporaneamente ponderare i vantaggi principali che ne derivano al terreno e tener presente la possibilità di spargere il quantitativo stabilito di marna in frazioni annue; avvertendo però di iniziare la coltivazione a prato artificiale con piante a radici corte.

Il compito del pedologo è terminato: ora spetta agli esperimenti di campo — che spero non abbiano a tardare — di confermare i risultati di laboratorio e valutare i dati economici che valgono ad assodare la convenienza o meno dell'emendamento proposto.

Fisiologia. — *Contributo allo studio della genesi della fatica* (1). Nota di Gaetano Viale, presentata dal Socio P. Foà.

Le conclusioni alle quali arrivammo nella Nota precedente sono le seguenti:

La quantità di sudore che si secerne dalla fronte nell' unità di tempo non è costante nelle varie fasi della marcia, ma segue una curva che ha tendenza parabolica.

La quantità di sudore oltre, che dal lavoro, dipende dalla temperatura esterna: cresce, col crescere della temperatura.

La quantità di sudore è forse anche influenzata dall'altitudine, nel senso che, ad una altezza superiore ai 3000 m. si suda meno.

La concentrazione del cloruro sodico nel sudore varia in una direzione costante: segue una curva ad ordinate sempre crescenti.

La concentrazione del cloruro sodico — elevata nelle ultime fasi della marcia — si abbassa rapidamente se si beve dell'acqua, per risalire subito.

L' interpretazione di questi risultamenti si può dedurre dallo studio del comportamento del sangue nella fatica.

Rogozinski (2) ha dimostrato come le proprietà fisiche e chimiche del sangue non cambino per il lavoro, e come i muscoli perdano acqua, lavorando.

Buglia (3) ha trovato che mentre la concentrazione molecolare del sangue subisce un lieve aumento, non muta invece la conduttività elettrica, e che nei muscoli stanchi va continuamente diminuendo sia la concentrazione osmotica, sia la conduttività.

Gerhartz (4) trovò una diminuzione dell'acqua del sangue in seguito ad un prolungato lavoro: un aumento del peso specifico, delle emazie, della emoglobina, della sostanza secca e dell' azoto. I muscoli contengono meno acqua, meno sostanze minerali.

La perdita dell'acqua dell'organismo avviene specialmente a carico dei liquidi circolanti e della musculatura periferica.

(1) Esperimenti fatti nei Laboratorî scientifici « Angelo Mosso », sul Monte Rosa.

(2) Rogozinski, *Ueber den Einfluss der Muskelarbeit auf Gewicht: Zusammensetzung und Wassergehalt der Organe des Tierkörpers*. Biochem. Zeitschr. 1, 207, an. 1906.

(3) Buglia, *Ueber der physikalisch-chemischen Aenderungen der Muskeln während der Ermüdung*. Biochem. Zeitschr., 6, 158, an. 1907.

(4) Gerhartz, *Untersuchungen über den Einfluss der Muskelarbeit auf die Organe des tierischen Organismus, insbesondere ihren Wassergehalt*. Pflüger's Archiv, *133*, 397, anno 1910.

Questi dati ci rendono ragione della grande eliminazione di cloruro sodico nella fatica e del perchè si vada concentrando nel sudore nelle ultime fasi della marcia, quando il lavoro è protratto.

Per la regolarizzazione del calore che viene sviluppato durante il lavoro muscolare nella combustione degli idrati di carbonio, una grande quantità di acqua viene perduta dall'organismo. Oltre a ciò, è necessario, per la normale funzione dei muscoli e del sistema nervoso, che le sostanze tossiche, nate dal lavoro, vengano eliminate: come veicolo nella loro eliminazione serve l'acqua. La « perspiratio insensibilis », che si fa oltre l'attività delle ghiandole sudoripare, è un fattore che non giova dimenticare specialmente in alta montagna, dove è molto favorita dalle condizioni barometriche.

Ne segue che durante il lavoro, in alta montagna specialmente, una grande quantità di acqua viene perduta dall'organismo, quantità che, come vedemmo, può superare i cinque litri. L'acqua che si perde deriva dal sangue; se non intervenisse qualche meccanismo regolatore, la pressione osmotica del sangue si eleverebbe in modo grandissimo e danneggerebbe la vitalità degli elementi dei tessuti.

Perchè la concentrazione molecolare del sangue resti costante, dapprima a compensare la uscita di acqua, viene richiamata acqua dai tessuti, e sono appunto i muscoli quelli che più ne versano; ma quando non ne possono più cedere, è necessario che cloruro sodico (o, in genere, sale) si elimini: e se ne eliminerà tanto più, quanto più forte sarà la perdita di acqua.

Il rene, che nelle condizioni normali è il grande regolatore della concentrazione del sangue, funziona poco: intervengono allora vicarianti le ghiandole sudoripare.

Però si spiega come aumenti la concentrazione del cloruro sodico nel sudore a mano a mano che si procede nella fatica: perchè vanno esaurendosi a poco a poco le riserve d'acqua dell'organismo. È però che Tarugi e Tomasinelli [1], con una sudorazione profusissima, ottennero un aumento della conduttività elettrica, probabilmente determinato da un aumento del contenuto in cloruro sodico. Quando poi le riserve d'acqua saranno terminate e ancora acqua verrà perduta dal sangue per la termoregolazione così dalla cute come dai polmoni, ancora maggiore sarà nel sudore il contenuto in NaCl, che viene a trovarsi in vero eccesso nel sangue.

Dall'andamento del fenomeno veniamo a dedurne che certamente la massa totale del sangue, in seguito ad una prolungata fatica, è diminuita: come tendono a dimostrar le ricerche di Gerhartz.

Ma arriverà un momento in cui, per la necessità della circolazione e della nutrizione, non si potrà più perdere acqua; sudore più non si eliminerà:

(¹) Tarugi e Tomasinelli, *Costanti fisico-chimiche del sudore*, in Archivio di fisiologia 5, 581, an. 1908.

allora le tossine, poichè, come ha dimostrato Arloing [1], molto tossico è il sudore emesso nel lavoro, si accumuleranno nel sangue, e potranno esercitare azione dannosa sul sistema nervoso, sul cuore, sui muscoli, sui reni.

Anche la termoregolazione sarà turbata: e infatti, mentre avverrà bene nelle prime fasi della marcia, meno bene avverrà in seguito: abbiamo infatti dimostrato come la curva della quantità del sudore sia appunto parabolica, e come, all'ultimo, poco sudore si possa eliminare, in relazione alla scarsità relativa di acqua che può perdere il sangue.

Così che, per noi, la genesi della fatica sta nel prosciugamento delle riserve di acqua nell'organismo, per cui le tossine si accumulano nel sangue e la termoregolazione viene turbata.

È per questo che la fatica insorgerà tanto più presto, quanto più abbondante sarà la sudorazione: infatti è noto che, quando fa freddo, si resiste di più alla fatica; e noi vedemmo come a bassa temperatura-ambiente l'eliminazione del sudore fosse relativamente minore. E questo adattamento alla temperatura esterna pare essere anche nei polmoni, come risulta da osservazioni di Galeotti [2].

È forse anche per la maggior eliminazione di acqua che la fatica insorge prima in alta montagna. Sul ghiacciaio, oltre i m. 3000, la quantità di sudore è poca: ma a documentare che c'è stata una grande perdita di acqua per i polmoni, sta l'elevata concentrazione del cloruro sodico nel sudore.

Una prova indiretta dell'impoverimento di sale dell'organismo dopo una abbondante sudorazione, si induce dal fatto che in queste condizioni l'acqua pura introdotta nell'organismo vi è trattenuta per poco tempo perchè turba le condizioni fisico-chimiche del sangue, e non può osmoticamente essere equilibrata, essendo i tessuti poveri di sali.

* * *

Zuntz e Schumburg [3], in seguito a prolungata fatica trovano aumento dei globuli rossi nel sangue; Gerhartz anche trova un aumento dei globuli rossi e dell'emoglobina: logicamente, avvalorati da altre ricerche sul peso specifico, la sostanza secca, l'azoto, si conclude per un addensamento del sangue. Ma Cohnheim e Kreglinger prima [4], Cohnheim, Kreglinger, Tobler e Weber dopo [5], esperimentando sul monte Rosa, oltre i 3000 metri, e

(1) Arloing, *Étude sur la toxicité de la sueur.* Journal de physiol. et de pathol. génér., *1*, 249, an. 1899.

(2) Galeotti, *Ueber die Ausscheidung des Wassers bei der Atmung.* Biochem. Zeitschr. *46*, 173, 1912.

(3) Zuntz u. Schumburg, *Studien zu einer Physiologie des Marsches.* Berlin, 1901.

(4) Cohnheim u. Kreglinger, *Atti dei Laboratorii scientifici « Ang. Mosso » sul monte Rosa,* vol. III, 1912.

(5) Cohnheim, Kreglinger, Tobler u. Weber., ibid., vol. IV.

misurando il contenuto del sangue in globuli rossi ed emoglobina, trovano una diminuzione nella fatica, cosa che invece non osservano in pianura.

Seguendo la tecnica di Cohnheim, cioè numerando i globuli rossi nella cella di Bürker, e dosando l'emoglobina con l'apparecchio di Autenrieth e Königsberg, in due ricerche ho trovato confermato il fatto:

		globuli rossi	emoglobina	
Esp. I	Ore 8	5,530,000	100	Marcia di $2^h 30'$
	» 11	5,430,000	93	
Esp. II	Ore 7,30	5,700,000	101	Marcia faticosa di $3^h 30'$
	» 11,30	5,230,000	97	

Ma diverse sono le conclusioni che traggo, da quelle che trae Cohnheim. Egli crede ad una diluizione del sangue, dovuta all'acqua che si produce nel lavoro muscolare.

Ma se i globuli rossi diminuiscono, e anche l'emoglobina, non potrebbe invece ciò dipendere da un accumulo di essi negli organi interni? nel fegato? nella milza? [1] nei polmoni? Si sa, dopo i lavori di Mosso [2], e di Spehl et Desguin [3], che nei polmoni, al disopra dei 3000 metri, è aumentata la quantità di sangue. Secondo Kronecker, poi, è diminuita la capacità vitale in seguito ad una ascensione, il che potrebbe spiegarsi come conseguenza d'una iperemia polmonare. L'intensa dispnea, poi, che si ha nell'aria rarefatta, è certamente dovuta ad una congestione polmonare, perchè la depressione barometrica è specialmente sentita, per le particolari condizioni anatomiche, più sui capillari polmonari che non in altri distretti vasali.

Ora, un accumulo di globuli rossi negli organi interni, può portare una diluizione dell'emoglobina nel sangue che circola alla periferia, ma non è già quella l'indice della diluizione del sangue. E poi, se giusta fosse la genesi invocata da Cohnheim, non si comprenderebbe perchè solo in alta montagna si dovrebbe verificare questo fenomeno.

(1) Mosso, *L'uomo sulle Alpi*, pag. 468.

(2) La patogenesi del dolore epatico o splenico che spesso interviene in fatiche, non potrebbe attribuirsi ad una congestione viscerale?

(3) Spehl et Desguin, *Influenza della depressione barometrica sulla quantità di sangue contenuta nei polmoni*. Atti dei Laboratorii scientifici « A. Mosso », sul monte Rosa, vol. III, 91, an. 1912.

Biologia. — *Sulla modificabilità delle abnormi costanti energetiche in biologia (pressione osmotica e reazione attuale del sangue).* Nota del prof. M. Segale, presentata dal Socio B. Grassi.

La fisiologia ha stabilito, con una ampia serie di indagini, che nei mammiferi superiori alcuni tra i fattori fondamentali del ricambio energetico (pressione osmotica e reazione attuale del sangue, temperatura del corpo) tendono a mantenere un livello costante in condizioni normali e l'organismo con una serie di compensi, in parte noti, in parte presunti, provvede a ripristinare rapidamente questo determinato livello quando si tenti di alterarlo con interventi esogeni.

Senza entrare in dettagli mi basti ricordare come sia difficile modificare la temperatura degli omeotermi sani; come le iniezioni endovenose di soluzioni ipertoniche ed ipotoniche producano una modificazione della pressione osmotica di durata brevissima, come infine tentando di modificare il contenuto in H ioni del sangue con iniezioni, ad es., di acidi diluiti o di alcali, il grado di dissociazione degli Hioni stessi e quindi la reazione attuale del sangue rimane invariata e costante fino quasi alla morte del soggetto.

Non si tratta, come è noto, di cifre assolutamente fisse ma di oscillazioni in limiti molto ristretti di tali valori, i quali devono considerarsi come la somma algebrica dei valori delle singole sezioni funzionanti dell'organismo [1].

In alcuni casi speciali tuttavia questi fattori fondamentali della vita oltrepassano nettamente i limiti della oscillazione fisiologica. Queste alterazioni sono connesse di solito a stati morbosi del soggetto; esse si osservano infatti in determinati processi patologici, durante i quali, sia simultaneamente, sia separatamente si osservano modificazioni, anche notevoli, della temperatura (febbre), della pressione osmotica (iperiosmia da insufficienza renale e da intossicazione tossipeptica), della reazione (stati di acidosi varie) [2].

[1] Lo studio di questa meccanica di regolazione rappresenta una parte ben sviluppata della fisiologia; e G. Wendt (Oppenheimer's Handb IV) svolge in speciali capitoli questo argomento sotto il titolo di ricambio omoiosmotico e ricambio della regolazione della neutralità. (Cfr. anche Bottazzi in Korany's Handb., I). È interessante notare come risultino, al contrario, facilmente influenzabili altri fattori pure importantissimi; la viscosità, ad es., può facilmente esser fatta variare con ripetuti salassi se ampii. Questo lascia supporre che il contenuto in colloidi abbia una importanza sia pure fondamentale ma meno urgente del contenuto in sali: anche l'indice refrattometrico si può facilmente veder diminuire in varie condizioni, nè è rapidissimo il suo ripristino nei limiti normali.

[2] Le modificazioni della reazione devono essere intese in grado molto limitato; la

Per quanto riguarda la febbre fu di già enunciato da Liebermeister con una frase classica (Volkmann's Klin. Vortr., 19): « consistere la febbre nelle proprietà assunte dall'organismo di regolare il calore del corpo ad un grado più elevato » ed è nozion comune sia che i varii mezzi tentati per diminuire la temperatura febbrile non hanno se non una efficacia transitoria, sia ancora che l'organismo febbrile regola la propria temperatura di fronte ad agenti esterni non molto diversamente dal sano [1].

Non sappiamo tuttavia oggi se questo singolare reperto della relativa costanza della temperatura febbrile rappresenti un caso unico o se anche altri fattori del ricambio energetico cui sopra accenno (pressione osmotica e reazione attuale) abbiano tendenza a rimanere costanti al livello abnorme raggiunto quando siano modificati da uno stato patologico dell'organismo: se rappresentino cioè queste alterazioni una condizione subordinata e accidentale della malattia o se rappresentino invece proprietà speciali dell'organismo legate a nuove condizioni di equilibrio create dal processo morboso.

La letteratura è a questo proposito muta, sebbene il fatto sembri avere importanza notevole quando si consideri quale profondo squilibrio del metabolismo cellulare debbano apportare le alterazioni dei liquidi che circondano le cellule stesse.

Può dunque interessare in pratica lo stabilire, e il grado di modificabilità di questi fattori fondamentali della vita ed eventualmente come gli elementi cellulari reagiscano in tali condizioni di ambiente diverse dalle fisiologiche [2].

Poichè sarebbe assurdo tentare di modificare la pressione osmotica e la reazione in sani quando è ben nota la rapidità del ripristino, il materiale di sperimento deve esser scelto in soggetti, dove tali alterazioni si sono manifestate in conseguenza di processi morbosi in corso.

Le nostre tecniche sperimentali sono tuttavia molto limitate per creare condizioni morbose opportune. in quanto, a parte la scarsità delle nostre conoscenze sui casi in cui le richieste condizioni si avverano, è difficile creare stati morbosi di tale natura e di decorso piuttosto lungo, mentre d'altra parte ovvie ragioni limitano l'uso dell'interessante materiale clinico, forse più adatto.

---

vera acidosi è fatto premortale come anche le ricerche di Grandis dimostrano; tuttavia, pur restando nei limiti della neutralità, si possono avere concentrazioni varie in Hioni, alcune delle quali rappresentano fenomeni nettamente patologici

(1) Cfr. Filehne, Lehrb. Arzneimittellehre, pag. 84, IV aufl.; Stern, Z. f. Klin. Med. XX, 63; P. Richter, Virch. Arch., 118; Krehl, Path. Phys, 1907; V. Ascoli, Relazione al Congr. di med. int. di Roma 1912.

(2) Ricordo a questo proposito i reperti morfologici di atrofia degli elementi cellulari dell'occhio nella intossicazione da alcool metilico; meriterebbe di esser verificato in quali rapporti stiano queste apparenze colla constatata imponente iperiosmia dei liquidi endooculari in tali avvelenamenti che Grignolo ha, in correlazione con mie ricerche, constatato. (Cfr. Monats. f. Augenheilkunde, 1913 e Berl. Klin. Woch. 1913 N. 6.

Riferisco anzitutto due prove fatte sull'uomo e che hanno anzi dato motivo a questo studio [1].

Si tratta di due colerose gravi nelle quali la pressione osmotica era assai elevata. La ragione dell'intervento era data da un presupposto tanto logico quanto alla prova errato o insufficiente: si supponeva che constatata una pressione osmotica abnormemente alta, fosse opportuno e fattibile ridurla in limiti normali, onde facilitare il funzionamento degli elementi cellulari più sensibili a questi squilibrii.

In un caso (Serva N. 15), prima della fleboclisi di cui sotto, il sangue venoso presentava questi valori:

$$\Delta - 0{,}70 \qquad n\delta\ 1{,}35274.$$

Si pratica una fleboclisi di 900 cc. di una soluzione ipotonica (il liquido equivaleva ad una comune soluzione di Ringer Locke diluita al decimo; aveva un $\Delta = -0{,}13$).

Un campione di sangue venoso sùbito dopo la fleboclisi dava $\Delta = -0{,}70$. La autopsia del pomeriggio dimostra nel siero globale del cuore i valori seguenti:

$$\Delta = -0{,}71 \qquad n\delta\ 1{,}35061.$$

Un altro caso (Olivo, N. 35) presentava ad ore 23 nel sangue venoso il valore

$$\Delta = -0.72.$$

Si pratica una fleboclisi ipotonica di 800 cc di soluzione come sopra: un campione di sangue venoso preso dopo $\frac{1}{2}$ ora dà un valore $\Delta = -0{,}71$ e la autopsia del giorno dopo dà per il sangue globale del cuore il valore

$$\Delta = -0{,}93$$

È interessante notare come nel primo caso la fleboclisi di 900 cc. di soluzione fortemente ipotonica non abbia fatto riscontrare nessuna traccia di emolisi nel sangue subito dopo alla autopsia. Nel secondo caso si ebbe emolisi evidente alla autopsia, ma essa preesisteva alla fleboclisi, reperto questo non raro nei colerosi gravi.

Nel primo caso ancora il reperto refrattometrico dimostra come la diluizione del sangue sia avvenuta in grado notevole; malgrado questa evidente diluizione, la pressione osmotica non si è per nulla modificata.

[1] Cfr. Segale, *Studii biochimici sul sangue di coleroso*, Pathologica, 1912, N. 77.

Altre esperienze, sempre a proposito della pressione osmotica ho fatto su cani nefrectomizzati, materiale di studio abbastanza opportuno in quanto, la sopravvivenza dei cani alla nefrectomia varia, come è noto, a seconda della tecnica operativa (cfr. Segale, Acc. Med. Genova, 1906). Non è difficile avere sopravvivenze anche di tre quattro giorni, pur di operare in sicure condizioni di asepsi, senza alcuna narcosi, con notevole rapidità e su animali non troppo bene nutriti.

TABELLA I.

Nefrectomie e fleboclisi iper- e ipotoniche.

Numero	Peso cg.	Data	Δ Siero sano	Salasso prima della fleboclisi		Fleboclisi	Salasso dopo la fleboclisi		Morte ore	Δ finale
				Ore	Δ		Ore	Δ		
1	8,5	4/11/11	— 0,60	67	— 0,75	cc. 80 NaCl = Δ = — 0,15	69	— 0,75	95-104	— 0,80
2	9,6	10/11/11	— 0,59	54	— 0,68	cc 90 » » 0,08	56	— 0,67	74-80	— 0,71
3	7,5	16/11/11	— 0,60	80	— 0,72	cc. 70 » » 1,05	83	— 0,74	95-103	— 0,76
4	11,3	22/11/11	— 0,60	74	— 0,69	cc. 100 » » 1,03	76	— 0,72	98-104	— 0.75
5	6,5	30/11/11	— 0,61	80	— 0,73	cc. 60 » » 0,05	82	— 0,71	95-98	— 0,74

Il numero delle ore corrisponde al tempo intercorso tra l'atto operativo e i varî interventi. L'epoca della morte è data colla maggiore approssimazione possibile notando l'ultimo intervallo in cui il soggetto era vivo e l'ora in cui si è trovato morto.

Per la tecnica di dosaggio cfr. M. Segale Accad. Med. Genova, 1906.

Tutte queste esperienze possono considerarsi concordi: sia nella iniezione di soluzioni ipertoniche, sia in quella di soluzioni ipotoniche il valore della pressione osmotica del soggetto, patologicamente alterata, ha variato in grado irrilevante. Nei cani la variazione è forse da ritenersi alquanto più evidente coll'uso delle soluzioni ipertoniche, ma si tratta di un fatto di poco rilievo e che può anche essere in rapporto colla somma dei due effetti: il morbo ipertonizzante e la soluzione ipertonica.

Altre indagini ho fatto, che non riferisco, in casi di intossicazioni sperimentali da tossipeptidi dove si hanno pure modificazioni non indifferenti della pressione osmotica; ma si tratta di casi in cui il processo da noi sperimentalmente riprodotto fu di natura transitoria, mentre i varî emuntorii funzionarono attivamente.

Assai difficile mi è riuscito trovare un esempio sperimentale di evidente modificazione della reazione attuale del siero. Nella paratiroidectomia dove

tutto parla per una vera acidosi non mi riuscì di constatare il fatto [1]; nella ablazione del fegato secondo Rolly si produce nell'organismo un trauma imponente e la sopravvivenza è troppo breve per poter trarre lumi dalla esperienza fatta su animali così traumatizzati [2].

Mi son quindi dovuto limitare alle modificazioni nella concentrazione degli Hioni che si osservano nella ablazione del pancreas; non si tratta di modificazioni cospicue; non è mai una vera acidosi ma è tuttavia una modificazione evidente della concentrazione degli Hioni, a decorso costante, e quasi progressivo.

TABELLA II.

Ablazioni del pancreas e fleboclisi alcaline.

Numero	Peso cg.	Data	Π H sano	Salasso prima della fleboclisi		Fleboclisi	Salasso dopo la fleboclisi		Morte	Π H finale
				Ore	Π H		Ore	Π H		
1	6,4	15/1/12	0,165	85	0,128	Na_2CO_3 $^{n}/_{8}$ 25 cc.	86	0,128		
2	2,3	21/1/12	0,140	60	0,130	» » 40 cc.	62	0,132		
3	4,2	3/2/12	0,185	74	0,125	» » circa 15 cc.	—	0,131	Muore durante la fleboclisi	
4	7,5	10/2/12	0,172	91	0,132	» » 35 cc.	93	0,135		
5	6,4	15/2/12	0,154	85	0,131	» » 35 cc.	86	0,131		
6	9,1	10/5/12	0,171	71	0,124	» » circa 50 cc.	—	0,127	Muore durante la fleboclisi	

La concentrazione in Hioni data in funzione del potenziale determinato direttamente col metodo delle catene di concentrazioni gassose e con l'apparecchio di C. Foà. Per la tecnica di dosaggio cfr. Segale Pathologica 1912, n. 76, pag. 112.

Queste esperienze possono avere qualche importanza per la dottrina del meccanismo di regolazione dei fattori di ricambio energetico cui sopra mi riferisco. Risulta infatti che dato nel siero un aumento della pressione osmotica e della concentrazione in idrogenioni, non è facile (anzi non mi è praticamente riuscito) di modificare sia pure temporaneamente questi valori nel senso di ricondurli a quella che è la norma in condizione di salute.

[1] Pathologica n. 104-1913.

[2] Non è possibile ottenere variazioni stabili della reazione attuale con iniezioni endovenose di acidi. Iniettando acido lattico N/8 endovenoso a cani e saggiando di tempo in tempo la reazione si osserva che questa rimane quasi invariata fino alla morte o quasi. Il fatto è pure notato da Szli, Pflugers Arch., 115.

Il fatto già ben noto come ho accennato per la ipertermia febbrile, viene ad essere così esteso a questi due altri fattori.

Stabilito il fatto, potrà interessare studiarlo da un duplice punto di vista: per il meccanismo col quale si manifesta e per i poteri che lo regolano; problemi che possono integrarsi ma che non sono identici come si volle ritenere nello studio della omoiosmia fisiologica. Sui poteri regolatori non sappiamo assolutamente nulla; per il meccanismo e per quanto riguarda la pressione osmotica si può ammettere che negli organismi si accumulino depositi di sali come dimostrerebbero recenti ricerche di Barlocco e di Rolla, e questo spiegherebbe la resistenza ad una ipoiosmizzazione: ma per spiegare la stessa immutabilità o quasi per la introduzione di soluzioni ipertoniche la quale presuppone o nuovo richiamo di acqua dai tessuti o rapida precipitazione di sali iniettati, noi manchiamo di elementi positivi di giudizio.

Lo stesso può dirsi per quanto riguarda la concentrazione in idrogenioni la quale rimane all'abnorme livello raggiunto, qualunque sia la sostanza che si tenti di iniettare.

In ogni modo, qualunque sia per essere la spiegazione di questi fatti, sta il reperto che la concentrazione osmotica e la reazione attuale elevate a valori abnormi durante un processo patologico, non rappresentano fattori facilmente modificabili, ma hanno invece tendenza a conservare il livello che, per le alterate nuove condizioni di equilibrio dell'organismo, hanno raggiunto, comportandosi così in modo analogo alla temperatura.

CORRISPONDENZA

Il Presidente Blaserna presenta e dona una medaglia coniata in onore del Socio straniero prof. Girard, in occasione del suo 70° anniversario.

Lo stesso Presidente presenta un piego suggellato inviato dal sig. Altobrando Tricca perchè sia conservato negli Archivi accademici.

E. M.

Pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei. Tomo I-XXIII
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti. Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XXI. (1892-1913). 1° Sem. Fasc. 2°.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XXI. (1892-1912). Fasc. 7°-10°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IX. Fasc. 7°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia è di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 16 febbraio 1913.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

CORRISPONDENZA

(*) Questa Nota sarà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 2 marzo 1913.* **N. 5.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 2 marzo 1913.

Volume XXII.° — Fascicolo 5°

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agl autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

RENDICONTI
DELLE SEDUTE
DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 2 marzo 1913.

P. Blaserna Presidente

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Storia dell'Accademia. — *Statistica ed elenco dei Soci stranieri della Reale Accademia dei Lincei dal 1873 al 1912 distinti per nazionalità.* Nota del Socio Carlo F. Ferraris.

Per far meglio conoscere il carattere internazionale dell'Accademia dei Lincei ho compilata, sugli elenchi dei Soci stranieri contenuti pei primi anni nei *Transunti* e poi negli *Annuari* di essa, e pubblicata la statistica di quelli dal 1873 al 1911 [1]; presento ora questa statistica completata a tutto il 1912, aggiungendo l'elenco nominativo di quei Soci, come documenti utili per la storia dell'Accademia. Li accompagno colle considerazioni pubblicate nello scorso anno, perchè essi possono giovare anche per un'altra indagine.

Il già Socio straniero dell'Accademia Alfonso De Candolle, nella sua *Histoire des sciences et des savants depuis deux siècles* [2], spogliò minutamente gli elenchi dei Soci e dei Corrispondenti stranieri di alcune delle principali Accademie europee (le Accademie delle Scienze, delle Iscrizioni e Belle Lettere, delle Scienze morali e politiche di Parigi, l'Accademia delle Scienze di Berlino, le Società reali di Londra ed Edimburgo, l'Accademia Imperiale di Pietroburgo, l'Accademia di Bruxelles, l'Accademia delle Scienze di Torino e l'Accademia dei Lincei) e della elaborazione del materiale così raccolto si servì, vuoi come guida per meglio porre in luce il progresso delle scienze e le condizioni personali e il valore degli uomini che vi attesero nell'evo moderno, vuoi come criterio per riconoscere la relativa importanza scientifica, nelle varie epoche dell'evo stesso, di ciascuno dei paesi conside-

[1] Vedila nei *Rendiconti della Classe di scienze morali, storiche e filologiche*, vol. XX, serie 5ª, fasc. 12.

[2] Seconda edizione, Genève-Bâle, 1885.

rati, riconoscimento che venne così da lui corroborato col giudizio di quei corpi scientifici, e per determinare le cause che in quei paesi hanno dato impulso o creato ostacolo all' incremento del sapere.

Il metodo, adoperato colle debite cautele, e non le ha trascurate il De Candolle, merita di non essere dimenticato nello studiare la storia della coltura intellettuale moderna, e piacque anche a Quintino Sella, il quale ricordò e riassunse le indagini di quell'autore in un suo noto discorso sulla Accademia dei Lincei ([1]).

La statistica e l'elenco nominativo dei Soci stranieri dell'Accademia distinti per nazionalità in ciascuna classe, categoria e sezione, forniscono nuovo materiale a chi bramasse continuare quelle ricerche. Avvertasi che nella Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali, si possono nominare tanti Soci stranieri quanti possono essere i Soci e i Corrispondenti italiani presi insieme, cioè 110, mentre nella Classe di scienze morali, storiche e filologiche, il numero dei Soci stranieri può soltanto essere uguale al numero stabilito pei Soci italiani, cioè 45.

Mi astengo dall' illustrare le tavole allegate, essendo i dati per una singola Accademia, presi isolatamente, di scarsa importanza, perchè nella scelta dei Soci stranieri da parte di essa, se anche sono prevalse le ragioni di ordine scientifico, possono pure aver influito cause che non sono tali o almeno non esclusivamente tali: così, ad esempio, la tradizione nazionale di attingere alla coltura di un dato paese straniero piuttostochè di altri, la maggior vicinanza di un paese straniero e le più intense relazioni di ordine demografico ed economico con esso, la lingua straniera più facile ad impararsi, i vincoli di alunnato dei Soci nazionali, i quali fanno la scelta, e quindi la loro gratitudine verso i loro maestri stranieri, le simpatie personali ed anche le sociali e politiche, e via dicendo. Inoltre l'esiguo numero dei Soci stranieri può far sì che pochi posti assegnati in più ad una nazionalità alterino notevolmente a suo favore le cifre proporzionali della ripartizione.

Occorrerebbe quindi che l' indagine, da me compiuta pell'Accademia dei Lincei, si potesse eseguire anche per parecchie delle maggiori Accademie straniere: allora, elidendosi nei grossi numeri gli effetti delle accennate cause, che potremmo statisticamente chiamare di errore, i risultati complessivi tratti dalla somma dei dati per ciascuna nazionalità acquisterebbero notevole valore.

Il mio tentativo potrebbe essere di eccitamento a compiere questo lavoro internazionale.

([1]) Fu pronunziato in Bologna, all'Associazione costituzionale delle Romagne, il 10 marzo 1879 e si trova nella raccolta dei *Discorsi parlamentari* del Sella, vol. I (Roma, 1887), pp. 817-831. Il Sella ebbe sottocchio la prima edizione dell'opera del De Candolle, pubblicata nel 1873. La seconda edizione da me citata è molto più ricca di notizie e più copiosa nella trattazione.

A) Statistica.

I. Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

CATEGORIA PRIMA	Sezione I — Matematica	Sezione II — Meccanica	Sezione III — Astronomia	Sezione IV — Geografia matematica e fisica	Totale
Tedeschi (compresi gli austriaci e svizzeri tedeschi)	16	4	4	8	32
Francesi (compresi gli svizzeri francesi)	11	8	5	2	26
Inglesi e Nordamericani	4	4	8	—	16
Scandinavi (danesi, svedesi e norvegesi)	4	—	—	4	8
Olandesi	—	2	1	—	3
Belgi	—	—	1	—	1
Russi	1	1	—	—	2
Totali . . .	36	19	19	14	88

CATEGORIA SECONDA	Sezione I — Fisica	Sezione II — Chimica	Sezione III — Cristallografia e Mineralogia	Totale
Tedeschi (compresi gli austriaci e svizzeri tedeschi)	12	8	6	26
Francesi (compresi gli svizzeri francesi) .	10	7	3	20
Inglesi e Nordamericani	11	5	2	18
Scandinavi (danesi, svedesi, e norvegesi) .	2	2	—	4
Olandesi	1	1	—	2
Belgi	—	—	—	—
Russi	—	2	2	4
Totali . . .	36	25	13	74

CATEGORIA TERZA	Geologia e Paleontologia
Tedeschi (compresi gli austriaci e svizzeri tedeschi)	8
Francesi (compresi gli svizzeri francesi)	6
Inglesi e Nordamericani	9
Scandinavi (danesi, svedesi e norvegesi)	1
Olandesi	—
Belgi	—
Russi	1
Spagnuoli e Portoghesi	1
Totale	26

CATEGORIA QUARTA	Sezione I — Botanica	Sezione II — Zoologia e Morfologia	Sezione III — Agronomia	Sezione IV — Fisiologia	Sezione V — Patologia	Totale
Tedeschi (compresi gli austriaci e svizzeri tedeschi)	5	8	4	13	7	37
Francesi (compresi gli svizzeri francesi)	3	—	3	2	1	9
Inglesi e Nordamericani	2	5	—	2	—	9
Scandinavi (danesi, svedesi e norvegesi)	2	2	1	—	—	5
Olandesi	—	—	1	1	—	2
Belgi	—	1	—	—	—	1
Russi	—	1	—	1	1	3
Ungheresi	2	—	—	—	—	2
Spagnuoli e Portoghesi	—	1	—	—	—	1
Totali	14	18	9	19	9	69

CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI	Categoria I	Categoria II	Categoria III	Categoria IV	Totale
Tedeschi (compresi gli austriaci e svizzeri tedeschi)	32	26	8	37	103
Francesi (compresi gli svizzeri francesi)	26	20	6	9	61
Inglesi e Nordamericani	16	18	9	9	52
Scandinavi (danesi, svedesi e norvegesi)	8	4	1	5	18
Olandesi	3	2	—	2	7
Belgi	1	—	—	1	2
Russi	2	4	1	3	10
Ungheresi	—	—	—	2	2
Spagnuoli e Portoghesi	—	—	1	1	2
Totali	88	74	26	69	257

II. Classe di scienze morali, storiche e filologiche.

	Categoria I Filologia	Categoria II Archeologia	Categoria III Storia e geografia storica	Categoria IV Scienze filosofiche	Categoria V Scienze giuridiche	Categoria VI Scienze sociali	Totale
Tedeschi (compresi gli austriaci e svizzeri tedeschi)	11	9	13	6	12	9	60
Francesi (compresi gli svizzeri francesi)	5	6	7	7	4	7	36
Inglesi e Nordamericani	2	3	6	2	1	7	21
Scandinavi (danesi, svedesi e norvegesi)	1	1	—	1	—	—	3
Olandesi	2	—	—	—	—	1	3
Belgi	—	—	—	—	1	1	2
Russi	—	1	—	—	—	—	1
Ungheresi	—	—	—	—	—	—	—
Spagnuoli e Portoghesi	—	—	—	—	—	1	1
Totali . . .	21	20	26	16	18	26	127

III. ACCADEMIA — Totale dei Soci stranieri.

	Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali	Classe di scienze morali, storiche e filologiche	Totali
Tedeschi (compresi gli austriaci e svizzeri tedeschi) .	103	60	163
Francesi (compresi gli svizzeri francesi)	61	36	97
Inglesi e Nordamericani	52	21	73
Scandinavi (danesi, svedesi e norvegesi)	18	3	21
Olandesi	7	3	10
Belgi	2	2	4
Russi	10	1	11
Ungheresi	2	—	2
Spagnuoli e Portoghesi	2	1	3
Totali . . .	**257**	**127**	**384**

B) Elenco nominativo.

I. Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Numero d'ordine generale e nella Classe	Categoria	Sezione	Nazionalità	Numero d'ordine per nazionalità	Cognome e nome (in ordine alfabetico)	Residenza
	Prima	I. Matematica . . .	I. Tedeschi con Austriaci e Svizzeri tedeschi:			
1			a) *tedeschi* (*germanici*) . .	1	Dedekind Riccardo	Braunschweig
2				2	Fuchs Lazzaro	Berlin
3				3	Gordan Paolo	Erlangen
4				4	Hilbert David	Göttingen
5				5	Klein Felice	Id.
6				6	Kronecker Leopoldo	Berlin
7				7	Kummer Ernesto Edoardo	Id.
8				8	Lipschitz Rodolfo	Bonn
9				9	Noether Max	Erlangen
10				10	Reye Teodoro	Strassburg
11				11	Schwarz Ermanno	Berlin
12				12	Weber Enrico	Strassburg
13				13	Weierstrass Carlo	Berlin
14				14	Weingarten Giulio	Freiburg i. B.
15			b) *austriaci tedeschi* . . .	15	Littrow Carlo Luigi	Wien
16			c) *svizzeri tedeschi*	16	Schlaefli Ludovico	Bern
17			II. Francesi	1	Appell Paolo	Paris
18				2	Bertrand Giuseppe Luigi Francesco .	Id.
19				3	Chasles Michele	Id.
20				4	Darboux Gastone	Id.
21				5	Halphen Giorgio Enrico	Id.
22				6	Hermite Carlo	Id.
23				7	Jordan Camillo	Id.

24			8	Morin Arturo Giulio	Id.
25			9	Painlevé Paolo	Id.
26			10	Picard Emilio	Id.
27			11	Poincaré Giulio Enrico	Id.
28		III. Inglesi	1	Cayley Arturo	Cambridge
29			2	Roberts Guglielmo	Dublin
30			3	Salmon Giorgio	Id.
31			4	Sylvester Giacomo Giuseppe	Oxford
32		IV. Scandinavi: a) *danesi*	1	Zeuthen Girolamo	Kopenhagen
33			2	Malmsten Carlo	Upsala
34		b) *svedesi*	3	Mittag Leffler Gustavo	Stoccolma
35		c) *norvegesi*	4	Lie Sophus	Leipzig
36		V. Russi	1	Tchebichef Pafnutij	Pietroburgo
37	II. Meccanica	I. Tedeschi (germanici)	1	Hirn Gustavo Adolfo	Colmar
38			2	Neumann Carlo	Leipzig
39			3	Voigt Valdemaro	Göttingen
40			4	Zeuner Gustavo	Dresden
41		II. Francesi	1	Bazin Enrico	Dijon
42			2	Boussinesq Valentino Giuseppe	Paris
43			3	Dausse Giovanni Battista	Grenoble
44			4	De Caligny Anatolio Francesco	Versailles
45			5	Léauté Enrico	Paris
46			6	Lévy Maurice	Id.
47			7	Résal Enrico	Id.
48			8	Saint-Venant-Barré Ademaro	Id.
49		III. Inglesi	1	Darwin Giorgio Howard	Cambridge
50			2	Greenhill Giorgio	Woolwich
51			3	Larmor Giuseppe	Cambridge
52			4	Lord Rayleigh (G. G. Strutt)	London

Numero d'ordine generale e nella classe	CATEGORIA	SEZIONE	NAZIONALITÀ	Numero d'ordine per nazionalità	COGNOME E NOME (in ordine alfabetico)	RESIDENZA
	(Seguito)	(Seguito)				
53	Prima	II. Meccanica . . .	IV. Olandesi	1	Lorentz Hendrik	Leyden
54				2	Waals (van der) Giovanni	Amsterdam
55			V. Russi	1	Liapounoff Alessandro	Pietroburgo
56		III. Astronomia . .	I. Tedeschi (germanici) . . .	1	Auwers Arturo.	Berlin
57				2	Hansen P. A.	Gotha
58				3	Seeliger Ugo	München
59				4	Struve Ottone Guglielmo	Karlsruhe-Pulkowo
60			II. Francesi	1	Deslandres Enrico	Paris
61				2	Janssen Pietro Giulio Cesare . . .	Meudon-Paris
62				3	Le Verrier Urbano	Paris
63				4	Liais Emanuele	Cherbourg-Rio Janeiro
64				5	Loewy Maurizio	Paris
			III. Inglesi con Nordamericani			
65			a) *inglesi*	1	Adams Giovanni	Cambridge
66				2	Airy Giorgio Biddell	Greenwich
67				3	Gill David	London
68				4	Huggins Guglielmo	Id.
69				5	Lockyer Giuseppe Norman	Id.
70			b) *nordamericani*	6	Hale Giorgio E.	Pasadena-Mount Wilson
71				7	Newcomb Simone.	Washington
72				8	Pickering Edoardo	Cambridge Mass.
73			IV. Olandesi	1	Sande (van de) Bakhuyzen E. G. . .	Leyden
74			V. Belgi	1	Quételet Adolfo	Bruxelles

		IV. Geografia matematica e fisica.	I. Tedeschi con Austriaci tedeschi:			
75			a) *tedeschi* (*germanici*) . .	1	Albrecht Teodoro	Berlin
76				2	Baeyer Giovanni Giacomo	Id.
77				3	Fischer Teobaldo	Marburg
78				4	Helmert Federico Roberto	Berlin
79				5	Richthofen (von) Ferdinando	Id.
80				6	Schweinfurth Giorgio Augusto . . .	Id.
81				7	Wagner Ermanno	Göttingen
82			b) *austriaci tedeschi* . . .	8	Sterneck (von) Roberto	Wien
83			II. Francesi	1	D'Abbadie Antonio Francesco . . .	Paris
84				2	Faye Hervé	Id.
			III. Scandinavi:			
85			a) *danesi*	1	Andrae Carlo	Kopenhagen
86				2	Zachariae (von) Giorgio	Id.
87			b) *svedesi*	3	Nordenskiöld (von) Adolfo	Stoccolma
88			c) *norvegesi*	4	Nansen Fridtijof	Christiania
	Seconda	I. Fisica	I. Tedeschi con Austriaci e Svizzeri tedeschi:			
89			a) *tedeschi* (*germanici*) . .	1	Clausius Rodolfo	Bonn
90				2	Helmholtz (von) Ermanno Ludov. Ferd.	Berlin
91				3	Hertz Enrico	Bonn
92				4	Hittorf Giovanni	Münster
93				5	Kohlrausch Federico Guglielmo . . .	Marburg
94				6	Lenard Filippo	Heidelberg
95				7	Neumann Francesco Ernesto	Königsberg
96				8	Röntgen Guglielmo	Würzburg
97				9	Weber Guglielmo	Göttingen
98				10	Wiedemann Gustavo	Leipzig
99			b) *austriaci tedeschi* . . .	11	Boltzmann Luigi	Wien
100			c) *svizzeri tedeschi*	12	Wild Enrico	Zürich

Numero d'ordine generale e nella Classe	Categoria	Sezione	Nazionalità	Numero d'ordine per nazionalità	Cognome e nome (in ordine alfabetico)	Residenza
	(Seguito) Seconda	(Seguito) I. Fisica	II. Francesi con Svizzeri francesi:			
101			a) *francesi*	1	Becquerel Alessandro Edoardo . . .	Paris
102				2	Becquerel Enrico	Id.
103				3	Cornu Maria Alfredo.	Id.
104				4	Fizeau Armando Ippolito Luigi . . .	Id.
105				5	Jamin Giulio Celestino	Id.
106				6	Lippmann Gabriele	Id.
107				7	Mascart Eleuterio.	Id.
108				8	Regnault Enrico Vittorio	Id.
109			b) *svizzeri francesi*	9	De la Rive Augusto	Génève
110				10	Soret Luigi	Id.
			III. Inglesi con Nordamericani:			
111			a) *inglesi*	1	Crookes Guglielmo	London
112				2	Grove Guglielmo Roberto	Id.
113				3	Lord Kelvin (Guglielmo Thomson). .	Glasgow
114				4	Poynting G. Enrico	Birmingham
115				5	Sabine Edoardo	London
116				6	Stokes Giorgio Gab..	Cambridge
117				7	Thomson Giacomo	Id.
118				8	Wheatstone C..	London
119			b) *nordamericani*	9	Langley Samuele	Washington
120				10	Michelson A. Alberto	Chicago
121				11	Rowland Enrico	Baltimore
122			IV. Scandinavi: a) *svedesi* . .	1	Hasselberg Bernardo	Stoccolma
123				2	Thalèn Roberto	Upsala
124			V. Olandesi	1	Zeeman Pietro	Amsterdam
		II. Chimica	I. Tedeschi con Austriaci tedeschi:			

125			a) *tedeschi* (*germanici*) . .	1	Baeyer (von) Adolfo	München
126				2	Bunsen Roberto Guglielmo	Heidelberg
127				3	Fischer Emilio.	Berlin
128				4	Hofmann Augusto Guglielmo. . . .	Id.
129				5	Kekulé Augusto	Bonn
130				6	Liebig Giusto	München
131				7	Mond Ludovico	London
132			b) *austriaci tedeschi* . . .	8	Lieben Adolfo	Wien
			II. Francesi con Svizzeri francesi:			
133			a) *francesi*	1	Berthelot Marcellino.	Paris
134				2	Chevreul Michele Eugenio	Id.
135				3	Dumas Giambattista	Id.
136				4	Friedel Carlo	Id.
137				5	Gautier Armando	Id.
138				6	Wurtz Carlo Adolfo	Id.
139			b) *svizzeri francesi*	7	De Marignac Carlo	Génève
			III. Inglesi con Nordamericani:			
140			a) *inglesi*	1	Dervar Giacomo	London
141				2	Ramsay Guglielmo	Id.
142				3	Roscoe Enrico	Id.
143				4	Williamson Alessandro Guglielmo . .	Id.
144			b) *nordamericani*	5	Henry Giuseppe	Washington
			IV. Scandinavi:			
145			a) *danesi*	1	Thomsen G. Giulio	Kopenhagen
146			b) *svedesi*	2	Arrhenius Svante A.	Stoccolma
147			V. Olandesi	1	Van t' Hoff Iacopo Enrico	Berlin-Charlottenburg
148			VI. Russi	1	Jacobi M. H.	Pietroburgo
149				2	Mendeleeff Demetrio	Id.
		III. Cristallografia e Mineralogia.	I. Tedeschi con Austriaci tedeschi:			
150			a) *tedeschi* (*germanici*) . .	1	Groth Paolo	München
151				2	Klein Carlo	Berlin-Charlottenburg
152				3	Rath (von) Gherardo	Bonn

Numero d'ordine generale e nella Classe	Categoria	Sezione	Nazionalità	Numero d'ordine per nazionalità	Cognome e nome (in ordine alfabetico)	Residenza
	(Seguito) Seconda	(Seguito) III. Cristallografia e Mineralogia.	(Seguito)			
153			a) *tedeschi* (*germanici*)	4	Rosenbusch Enrico	Heidelberg
154				5	Zirkel Ferdinando	Leipzig
155			b) *austriaci tedeschi*	6	Tschermak Gustavo	Wien
156			II. Francesi	1	Descloizeaux Alfredo Luigi	Paris
157				2	Fouqué Ferdinando	Id.
158				3	Lacroix Alfredo	Id.
			III. Inglesi con Nordamericani:			
159			a) *inglesi*	1	Sorby Enrico Clifton	Sheffield
160			b) *nordamericani*	2	Dana Giacomo	New Haven
161			IV. Russi	1	Fedorow Evgraf Step.	Pietroburgo
162				2	Kokscharow (von) Nicola	Id.
	Terza Geologia e Paleontologia	—	I. Tedeschi con Austriaci e Svizzeri tedeschi:			
163			a) *tedeschi* (*germanici*)	1	Beyrich Ernesto	Berlin
164				2	Lepsius Riccardo	Darmstadt
165				3	Penck Alberto	Berlin
166				4	Sartorius von Waltershausen Wolfgang	Göttingen
167				5	Zittel Carlo Alfredo	München
168			b) *austriaci tedeschi*	6	Hauer (von) Francesco	Wien
169				7	Suess Edoardo	Id.
170			c) *svizzeri tedeschi*	8	Heim Alberto	Zürich
171			II. Francesi	1	Barrois Charles	Lille
172				2	Bertrand Marcello	Paris
173				3	Daubrée Gabriele Augusto	id.
174				4	De Lapparent Alberto	Id.

176				6	Hebert Edmondo	Id.
			III. Inglesi con Nordamericani:			
177			a) *inglesi*	1	Crombie Ramsay Andrea	London
178				2	Geikie Arcibaldo	Id.
179				3	Lydekker Riccardo	Harpenden
180				4	Owen Riccardo	London
181				5	Prestwich Giuseppe	Shoreham
182			b) *nordamericani*	6	Gilbert Carlo	Washington
183				7	Hall Giacomo	Albany
184				8	Hayden Ferdinando Vandever	Washington
185				9	Walcott Carlo	Id.
186			IV. Scandinavi: a) *svedesi*	1	Torell Otto	Stoccolma
187			V. Russi	1	Karpinski Alessandro	Pietroburgo
			VI. Spagnuoli con Portoghesi:			
188			a) *portoghesi*	1	Saldanha (duca di) Giovanni Carlo	Lisbona
189	Quarta	**I. Botanica**	I. Tedeschi (germanici)	1	De Bary Enrico Antonio	Strassburg
190				2	Pfeffer Guglielmo	Leipzig
191				3	Pringsheim Nataniele	Berlin
192				4	Schwendener Simone	Id.
193				5	Strasburger Edoardo	Bonn
			II. Francesi con Svizzeri francesi:			
194			a) *francesi*	1	Le Jolis Augusto	Cherbourg
195				2	Van Tieghem Filippo	Paris
196			b) *svizzeri francesi*	3	De Candolle Alfonso	Génève
			III. Inglesi con Nordamericani:			
197			a) *inglesi*	1	Hooker Dalton Giuseppe	Sunningdale
198			b) *nordamericani*	2	Agassiz Luigi	Boston
			IV. Scandinavi:			
199			a) *danesi*	1	Warming Eugenio	Kopenhagen
200			b) *svedesi*	2	Wahlberg Pietro Federico	Stoccolma
201			V. Ungheresi	1	Haynald Lodovico	Kalocsa
202				2	Kanitz Augusto	Kolozsvár

Numero d'ordine generale e nella Classe	CATEGORIA	SEZIONE	NAZIONALITÀ	Numero d'ordine per nazionalità	COGNOME E NOME (in ordine alfabetico)	RESIDENZA
	(Seguito) Seconda	(Seguito) III. Cristallografia e Mineralogia.	(Seguito)			
153			a) *tedeschi (germanici)*	4	Rosenbusch Enrico	Heidelberg
154				5	Zirkel Ferdinando	Leipzig
155			b) *austriaci tedeschi*	6	Tschermak Gustavo	Wien
156			II. Francesi	1	Descloizeaux Alfredo Luigi	Paris
157				2	Fouqué Ferdinando	Id.
158				3	Lacroix Alfredo	Id.
			III. Inglesi con Nordamericani:			
159			a) *inglesi*	1	Sorby Enrico Clifton	Sheffield
160			b) *nordamericani*	2	Dana Giacomo	New Haven
161			IV. Russi	1	Fedorow Evgraf Step.	Pietroburgo
162				2	Kokscharow (von) Nicola	Id.
	Terza Geologia e Paleontologia	—	I. Tedeschi con Austriaci e Svizzeri tedeschi:			
163			a) *tedeschi (germanici)*	1	Beyrich Ernesto	Berlin
164				2	Lepsius Riccardo	Darmstadt
165				3	Penck Alberto	Berlin
166				4	Sartorius von Waltershausen Wolfgang	Göttingen
167				5	Zittel Carlo Alfredo	München
168			b) *austriaci tedeschi*	6	Hauer (von) Francesco	Wien
169				7	Suess Edoardo	Id.
170			c) *svizzeri tedeschi*	8	Heim Alberto	Zürich
171			II. Francesi	1	Barrois Charles	Lille
172				2	Bertrand Marcello	Paris
173				3	Daubrée Gabriele Augusto	id.
174				4	De Lapparent Alberto	Id.
175				5	Gaudry Alberto	Id.
176				6	Hebert Edmondo	Id.
			III. Inglesi con Nordamericani:			
177			a) *inglesi*	1	Crombie Ramsay Andrea	London
178				2	Geikie Arcibaldo	Id.
179				3	Lydekker Riccardo	Harpenden
180				4	Owen Riccardo	London
181				5	Prestwich Giuseppe	Shoreham
182			b) *nordamericani*	6	Gilbert Carlo	Washington
183				7	Hall Giacomo	Albany
184				8	Hayden Ferdinando Vandever	Washington
185				9	Walcott Carlo	Id.
186			IV. Scandinavi: a) *svedesi*	1	Torell Otto	Stoccolma
187			V. Russi	1	Karpinski Alessandro	Pietroburgo
			VI. Spagnuoli con Portoghesi:			
188			a) *portoghesi*	1	Saldanha (duca di) Giovanni Carlo	Lisbona
189	Quarta	I. Botanica	I. Tedeschi (germanici)	1	De Bary Enrico Antonio	Strassburg
190				2	Pfeffer Guglielmo	Leipzig
191				3	Pringsheim Nataniele	Berlin
192				4	Schwendener Simone	Id.
193				5	Strasburger Edoardo	Bonn
			II. Francesi con Svizzeri francesi:			
194			a) *francesi*	1	Le Jolis Augusto	Cherbourg
195				2	Van Tieghem Filippo	Paris
196			b) *svizzeri francesi*	3	De Candolle Alfonso	Génève
			III. Inglesi con Nordamericani:			
197			a) *inglesi*	1	Hooker Dalton Giuseppe	Sunningdale
198			b) *nordamericani*	2	Agassiz Luigi	Boston
			IV. Scandinavi:			
199			a) *danesi*	1	Warming Eugenio	Kopenhagen
200			b) *svedesi*	2	Wahlberg Pietro Federico	Stoccolma
201			V. Ungheresi	1	Haynald Lodovico	Kalocsa
202				2	Kanitz Augusto	Kolozsvár

Numero d'ordine generale e nella Classe	Categoria	Sezione	Nazionalità	Numero d'ordine per nazionalità	Cognome e Nome (in ordine alfabetico)	Residenza
	(Seguito)					
203	Quarta	II. Zoologia e Morfologia.	I. Tedeschi (germanici)	1	Boll Francesco	Bonn
204				2	Dohrn Antonio	Napoli
205				3	Gegenbaur Carlo	Heidelberg
206				4	Haeckel Ernesto	Iena
207				5	Hertwig Riccardo	München
208				6	Kölliker Alberto	Würzburg
209				7	Siebold (von) Carlo Teodoro	München
210				8	Waldeyer Guglielmo	Berlin
			II. Inglesi con Nordamericani:			
211			a) *inglesi*	1	Huxley Tommaso	London
212				2	Lankester Edwin Ray	Oxford
213				3	Murray John	Edinburgh
214			b) *nordamericani*	4	Agassiz Alessandro	Cambridge Mass.
215				5	Wilson Beecher Edmondo	New York
			III. Scandinavi:			
216			a) *danesi*	1	Steenstrup Giapeto	Kopenhagen
217			b) *svedesi*	2	Retzius Gustavo	Stoccolma
218			IV. Belgi	1	Beneden (van) Edoardo	Liège
219			V. Russi	1	Kowalewsky Alessandro	Odessa
			VI. Spagnuoli e Portoghesi:			
220			a) *spagnuoli*	1	Ramon y Cajal Santiago	Madrid
		III. Agronomia	I. Tedeschi con Austriaci tedeschi:			
221			a) *tedeschi (germanici)*	1	Cohn Ferdinando	Breslau
222				2	Naegeli (von) Carlo	München
223				3	Sorauer Paolo	Berlin
224			b) *austriaci tedeschi*	4	Wiesner Giulio	Wien
225			II. Francesi	1	Chauveau Augusto	Paris
226				2	Pasteur Luigi	Id.
227				3	Schloesing Teodoro	Id.

228			III. Scandinavi: a) *svedesi*	1	Eriksson Jacob	Stoccolma
229			IV. Olandesi	1	De Vries Ugo	Amsterdam
230		IV. Fisiologia . . .	I. Tedeschi (germanici) . . .	1	Bruecke (von) Ernesto	Wien
231				2	Du Bois Reymond Emilio	Berlin
232				3	Engelmann Guglielmo	Id.
233				4	Heidenhain Rodolfo	Breslau
234				5	Hering Ewald	Leipzig
235				6	Hermann Ludimar	Königsberg
236				7	Kronecker Ugo	Bern
237				8	Kuehne Guglielmo	Heidelberg
238				9	Ludwig Carlo	Leipzig
239				10	Pflüger Edoardo	Bonn
240				11	Schiff Maurizio	Génève
241				12	Schmiedeberg Osvaldo	Strassburg
242				13	Verworn Max	Bonn
243			II. Francesi	1	Marey Stefano Giulio	Paris
244				2	Richet Carlo	Id.
245			III. Inglesi	1	Foster Michele	Cambridge
246				2	Sherrington Carlo S.	Liverpool
247			IV. Olandesi	1	Donders Francesco Cornelio	Utrecht
248			V. Russi	1	Pawlow Ivan Petrovich	Pietroburgo
249		V. Patologia . . .	I. Tedeschi (germanici) . . .	1	Ehrlich Paolo	Frankfurt a. M.
250				2	Klebs Edwin	Hannover
251				3	Koch Roberto	Berlin
252				4	Marchand Felice	Leipzig
253				5	Orth Giovanni	Berlin
254				6	Recklinghausen (von) Federico . . .	Strassburg
255				7	Virchow Rodolfo	Berlin
256			II. Francesi	1	Ranvier Luigi	Paris
257			III. Russi	1	Metchnikoff Elia	Id.

II. Classe di scienze morali, storiche e filologiche.

Numero d'ordine generale	Numero d'ordine nella Classe	CATEGORIA	NAZIONALITÀ	Numero d'ordine per nazionalità	COGNOME E NOME (in ordine alfabetico)	RESIDENZA
		I. Filologia	I. Tedeschi con Austriaci tedeschi:			
258	1		a) *tedeschi* (*germanici*)	1	Brugmann Carlo	Leipzig
259	2			2	Buecheler Francesco	Bonn
260	3			3	Leo Federico	Göttingen
261	4			4	Müller Max	Oxford
262	5			5	Nöldeke Teodoro	Strassburg
263	6			6	Tobler Adolfo	Berlin
264	7			7	Wilamowitz Moellendorf (von) Ulrico	Id.
265	8		b) *austriaci tedeschi*	8	Gompertz Teodoro	Wien
266	9			9	Miklosich (von) Franz	Gratz
267	10			10	Schuchardt Ugo	Id.
268	11			11	Mussafia Adolfo	Wien
269	12		II. Francesi	1	Bréal Michele	Paris
270	13			2	Delisle Leopoldo	Id.
271	14			3	Maspero Gastone	Id.
272	15			4	Paris Gastone	Id.
273	16			5	Renan Ernesto	Id.
			III. Inglesi con Nordamericani:			
274	17		a) *inglesi*	1	Kenyon Federico	London
275	18		b) *nordamericani*	2	Whitney Dwight Guglielmo	New Haven
			IV. Scandinavi:			
276	19		a) *danesi*	1	Madvig Giovanni Nicola	Kopenhagen
277	20		V. Olandesi	1	Boot Giovanni Corn. Gerardo	Amsterdam
278	21			2	Dozy Raimondo	Leyden
279	22	II. Archeologia	I. Tedeschi germanici	1	Brunn Enrico	München
280	23			2	Duhn (von) Federico	Heidelberg
281	24			3	Furtwängler Adolfo	München
282	25			4	Helbig Wolfgang	Roma
283	26			5	Henzen Guglielmo	Berlino
284	27			6	Hülsen Cristiano	Id.
285	28			7	Jordan Enrico	Königsberg

286	29			8	Mommsen Teodoro	Berlin
287	30			9	Robert Carlo	Halle
288	31		II. Francesi	1	De Longpérier Adriano	—
289	32			2	Duchesne Luigi	Roma-Paris
290	33			3	Le Blant Edmondo	Paris
291	34			4	Perrot Giorgio	Id.
292	35			5	Renier Leone	Id.
293	36			6	Waddington Guglielmo Enrico . . .	Id.
294	37		III. Inglesi	1	Evans Arturo	Oxford
295	38			2	Newton Carlo	London
296	39			3	Perkins Marsh Giorgio	—
			IV. Scandinavi:			
297	40		a) *svedesi*	1	Montelius Oscar	Stoccolma
298	41		V. Russi	1	Stephani Ludolf	Pietroburgo
		III. Storia e Geografia storica.	I. Tedeschi con Austriaci e Svizzeri tedeschi:			
299	42		a) *tedeschi (germanici)* . .	1	Davidsohn Roberto	Firenze
300	43			2	Duemmler Ernesto	Berlin
301	44			3	Giesebrecht (von) Guglielmo	München
302	45			4	Gregorovius Ferdinando	Id.
303	46			5	Harnack Adolfo	Berlin
304	47			6	Kehr Paolo	Göttingen
305	48			7	Meyer Guglielmo	Id.
306	49			8	Ranke (von) Leopoldo	Berlin
307	50			9	Sybel (von) Enrico	Id.
308	51			10	Traube Ludovico	München
309	52		b) *austriaci tedeschi* . . .	11	Arneth (von) Alfredo	Wien
310	53			12	Sickel (von) Teodoro	Id.
311	54		c) *svizzeri tedeschi*	13	Burckhardt Giacomo	Basel
312	55		II. Francesi	1	Geffroy Mattia Augusto	Paris
313	56			2	Laboulaye Edoardo	Id.
314	57			3	Meyer Paolo	Id.
315	58			4	Mignet Francesco	Id.
316	59			5	Müntz Eugenio	Id.
317	60			6	Sabatier Paolo	Chantegrillet
318	61			7	Thiers Adolfo	Paris
			III. Inglesi con Nordamericani:			
319	62		a) *inglesi*	1	Freeman Edoardo	Wells
320	63			2	Hodgkin Tommaso	Real
321	64			3	Mahaffy Giovanni	Dublin
322	65			4	Rawlinson Creswicke Enrico	London

II. Classe di scienze morali, storiche e filologiche.

Numero d'ordine generale	Numero d'ordine nella Classe	CATEGORIA	NAZIONALITÀ	Numero d'ordine per nazionalità	COGNOME E NOME (in ordine alfabetico)	RESIDENZA
		I. Filologia	I. Tedeschi con Austriaci tedeschi:			
258	1		a) *tedeschi (germanici)*	1	Brugmann Carlo	Leipzig
259	2			2	Buecheler Francesco	Bonn
260	3			3	Leo Federico	Göttingen
261	4			4	Müller Max	Oxford
262	5			5	Nöldeke Teodoro	Strassburg
263	6			6	Tobler Adolfo	Berlin
264	7			7	Wilamowitz Moellendorf (von) Ulrico	Id.
265	8		b) *austriaci tedeschi*	8	Gompertz Teodoro	Wien
266	9			9	Miklosich (von) Franz	Gratz
267	10			10	Schuchardt Ugo	Id.
268	11			11	Mussafia Adolfo	Wien
269	12		II. Francesi	1	Bréal Michele	Paris
270	13			2	Delisle Leopoldo	Id.
271	14			3	Maspero Gastone	Id.
272	15			4	Paris Gastone	Id.
273	16			5	Renan Ernesto	Id.
			III. Inglesi con Nordamericani:			
274	17		a) *inglesi*	1	Kenyon Federico	London
275	18		b) *nordamericani*	2	Whitney Dwight Guglielmo	New Haven
			IV. Scandinavi:			
276	19		a) *danesi*	1	Madvig Giovanni Nicola	Kopenhagen
277	20		V. Olandesi	1	Boot Giovanni Corn. Gerardo	Amsterdam
278	21			2	Dozy Raimondo	Leyden
279	22	II. Archeologia	I. Tedeschi germanici	1	Brunn Enrico	München
280	23			2	Duhn (von) Federico	Heidelberg
281	24			3	Furtwängler Adolfo	München
282	25			4	Helbig Wolfgang	Roma
283	26			5	Henzen Guglielmo	Berlino
284	27			6	Hülsen Cristiano	Id.
285	28			7	Jordan Enrico	Königsberg
286	29			8	Mommsen Teodoro	Berlin
287	30			9	Robert Carlo	Halle
288	31		II. Francesi	1	De Longpérier Adriano	
289	32			2	Duchesne Luigi	Roma-Paris
290	33			3	Le Blant Edmondo	Paris
291	34			4	Perrot Giorgio	Id
292	35			5	Renier Leone	Id
293	36			6	Waddington Guglielmo Enrico	Id
294	37		III. Inglesi	1	Evans Arturo	Oxford
295	38			2	Newton Carlo	London
296	39			3	Perkins Marsh Giorgio	—
			IV. Scandinavi:			
297	40		a) *svedesi*	1	Montelius Oscar	Stoccolma
298	41		V. Russi	1	Stephani Ludolf	Pietroburgo
		III. Storia e Geografia storica.	I. Tedeschi con Austriaci e Svizzeri tedeschi:			
299	42		a) *tedeschi (germanici)*	1	Davidsohn Roberto	Firenze
300	43			2	Duemmler Ernesto	Berlin
301	44			3	Giesebrecht (von) Guglielmo	München
302	45			4	Gregorovius Ferdinando	Id
303	46			5	Harnack Adolfo	Berlin
304	47			6	Kehr Paolo	Göttingen
305	48			7	Meyer Guglielmo	Id.
306	49			8	Ranke (von) Leopoldo	Berlin
307	50			9	Sybel (von) Enrico	Id.
308	51			10	Traube Ludovico	München
309	52		b) *austriaci tedeschi*	11	Arneth (von) Alfredo	Wien
310	53			12	Sickel (von) Teodoro	Id.
311	54		c) *svizzeri tedeschi*	13	Burckhardt Giacomo	Basel
312	55		II. Francesi	1	Geffroy Mattia Augusto	Paris
313	56			2	Laboulaye Edoardo	Id.
314	57			3	Meyer Paolo	Id.
315	58			4	Mignet Francesco	Id.
316	59			5	Müntz Eugenio	Id.
317	60			6	Sabatier Paolo	Chantegrillet
318	61			7	Thiers Adolfo	Paris
			III. Inglesi con Nordamericani:			
319	62		a) *inglesi*	1	Freeman Edoardo	Wells
320	63			2	Hodgkin Tommaso	Real
321	64			3	Mahaffy Giovanni	Dublin
322	65			4	Rawlinson Creswicke Enrico	London

Numero d'ordine generale	Numero d'ordine nella Classe	CATEGORIA	NAZIONALITÀ	Numero d'ordine per nazionalità	COGNOME E NOME (in ordine alfabetico)	RESIDENZA
		(Seguito)				
323	66	III. Storia e Geografia storica.	b) *nordamericani*	5	Bancroft Giorgio	Washington
324	67			6	Lea Enrico Carlo	Philadelphia
325	68	IV. Scienze filosofiche	I. Tedeschi (germanici)	1	Diels Ermanno	Berlin
326	69			2	Fischer Kuno	Heidelberg
327	70			3	Lotze Rodolfo Ermanno	Leipzig
328	71			4	Wundt Guglielmo	Id.
329	72			5	Ulrici Ermanno	Halle
330	73			6	Zeller Edoardo	Berlin
331	74		II. Francesi	1	Barthélémy St. Hilaire Giulio	Paris
332	75			2	Bergson Enrico	Id.
333	76			3	Boutroux Emilio	Id.
334	77			4	Fouillée Alfredo	Id.
335	78			5	Frank Adolfo	Id.
336	79			6	Janet Paolo	Id.
337	80			7	Simon Giulio	Id.
			III. Inglesi con Nordamericani:			
338	81		a) *inglesi*	1	Spencer Erberto	London
339	82		b) *nordamericani*	2	James William	Cambridge Mass.
			IV. Scandinavi:			
340	83		a) *danesi*	1	Höffding Harald	Kopenhagen
		V. Scienze giuridiche	I. Tedeschi con Austriaci e Svizzeri tedeschi:			
341	84		a) *tedeschi* (*germanici*)	1	Brunner Enrico	Berlin
342	85			2	Bruns Giorgio	Id.
343	86			3	Dernburg Enrico	Id.
344	87			4	Gierke Otto	Id.
345	88			5	Gneist Rudolf	Id.
346	89			6	Goldschmidt Levin	Id.
347	90			7	Holtzendorff (von) Franz	München
348	91			8	Ihering (von) Rodolfo	Göttingen
349	92			9	Voigt Maurizio	Leipzig
350	93		b) *austriaci tedeschi*	10	Ficker Giulio	Innsbruck
351	94			11	Unger Giuseppe	Wien
352	95		c) *svizzeri tedeschi*	12	Bluntschli Giovanni Giuseppe	Heidelberg

353	96		II. Francesi	1	Dareste Rodolfo	Paris
354	97			2	Girard P. Federico	Id.
355	98			3	Giraud Carlo	Id.
356	99			4	Lucas Carlo.	Id.
357	100		III. Inglesi	1	Bryce James	London
358	101		IV. Belgi	1	Laurent Francesco	Gand
		VI. Scienze sociali . . .	I. Tedeschi con Austriaci tedeschi:			
359	102		a) *tedeschi (germanici)* . .	1	Lexis Guglielmo	Göttingen
360	103			2	Roscher Guglielmo	Leipzig
361	104			3	Schmoller Gustavo	Berlin
362	105			4	Schulze-Delitzsch Ermanno	Id.
363	106			5	Stein (von) Lorenzo	Wien
364	107			6	Wagner Adolfo	Berlin
365	108		b) *austriaci tedeschi* . . .	7	Böhm-Bawerk (von) Eugenio	Wien
366	109			8	Inama-Sternegg (von) Carlo Teodoro .	Id.
367	110			9	Menger Carlo	Id.
368	111		II. Francesi	1	Chevalier Michele.	Paris
369	112			2	Cheysson Emilio	Id.
370	113			3	De Foville Alfredo	Id.
371	114			4	Leroy-Beaulieu Paolo	Id.
372	115			5	Levasseur Emilio.	Id.
373	116			6	Say Léon	Id.
374	117			7	Taine Ippolito	Id.
			III. Inglesi con Nordamericani:			
375	118		a) *inglesi*	1	Gladstone Guglielmo	London
376	119			2	Goschen Giorgio	Id.
377	120			3	Marshall Alfredo	Cambridge
378	121			4	Sumner Maine Enrico	Oxford
379	122			5	Thornton Guglielmo Tommaso . . .	London
380	123		b) *nordamericani*	6	Seligman Edwin R. A.	New York
381	124			7	Wells David Anna	Norwich Conn.
382	1[illegible]5		IV. Olandesi	1	Pierson Nicola Gerardo	La Haye
383	126		V. Belgi	1	De Laveleye Emilio	Liège
			VI. Spagnuoli con Portoghesi:			
384	127		a) *spagnuoli*	1	Colmeiro Manuele	Madrid

Chimica. — *Considerazioni ed esperienze sulla costituzione degli azossicomposti.* Nota II^a^ (1) del Socio Angelo Angeli.

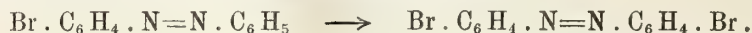
Molto probabilmente nella trasposizione compiuta dall'acido cromico, in una prima fase la forma β assume ossigeno che poi cede nuovamente, ma in altro modo e compare la forma α. Infatti l'acido cromico viene trasformato in acetato di cromo. La reazione inversa, vale a dire la trasformazione della forma α nella forma β non ci è riuscita in nessun modo. Questi fatti dimostrano perciò che la trasposizione di Wallach non può venire utilizzata per stabilire le eventuali differenze di struttura e quindi ho dovuto ricorrere ad altri criteri per la

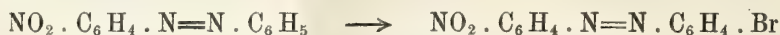
Determinazione della struttura degli azossicomposti isomeri.

A questo scopo mi è stato di grande giovamento lo studio comparativo, al quale prima ho brevemente accennato, del modo di comportarsi degli azoderivati da una parte e dei corrispondenti azossicomposti dall'altra rispetto al bromo ed all'acido nitrico.

Dirò subito che quasi sempre mi sono limitato a considerare solamente i derivati parasostituiti; essi sono in generale meno solubili degli altri isomeri che eventualmente possono formarsi contemporaneamente, si purificano in modo più facile e perciò torna anche più agevole l'isolarli ed il caratterizzarli.

Io ho trovato infatti che il parabromoazobenzolo, per azione diretta del bromo, fornisce subito il parabibromoazobenzolo:

$$Br . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_5 \longrightarrow Br . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . Br .$$

Similmente si comporta il paranitroazobenzolo che dà il paranitroparabromoazobenzolo:

$$NO_2 . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_5 \longrightarrow NO_2 . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . Br$$

identico a quello che si può anche preparare per azione dell'acido nitrico sul parabromoazobenzolo:

$$Br . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_5 \longrightarrow Br . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2 .$$

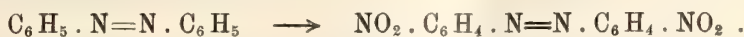
D'altra parte era noto che l'azobenzolo ordinario, per azione del bromo, può

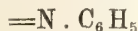
(1) V. questi Rendiconti, pag. 201.

dare il parabibromoazobenzolo, a sua volta identico a quello cui prima si è accennato:

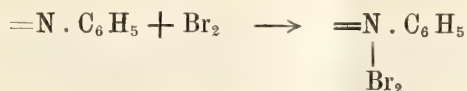
$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_5 \longrightarrow Br . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . Br$$

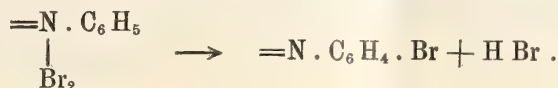
nello stesso modo che il medesimo azobenzolo, per azione dell'acido nitrico, fornisce il parabinitroazobenzolo:

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_5 \longrightarrow NO_2 . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2 .$$

Questi esempî dimostrano che *un atomo di bromo ovvero un residuo nitrico entrano in posizione para per ogni residuo*

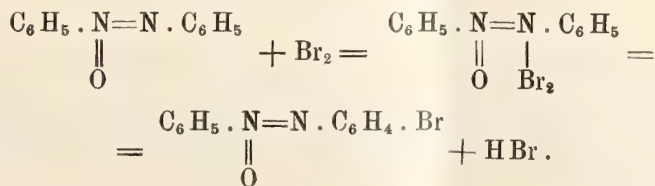
$$=N . C_6H_5$$

contenuto nella molecola del composto da cui si parte.

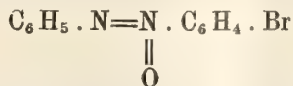
Ciò dipende molto probabilmente dal fatto che in una prima fase si forma un bibromuro

$$=N . C_6H_5 + Br_2 \longrightarrow \underset{\displaystyle Br_2}{\overset{|}{=N}} . C_6H_5$$

che successivamente si scinde nel bromoderivato ed acido bromidrico:

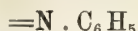
$$\underset{\displaystyle Br_2}{\overset{|}{=N}} . C_6H_5 \longrightarrow =N . C_6H_4 . Br + H\,Br .$$

E tenendo conto del fatto scoperto da A. Wohl [1] che l'ordinario azossibenzolo fornisce un bibromuro, che come noi abbiamo trovato perde facilmente acido bromidrico con formazione del parabromoderivato, ne risulta secondo me fissata con grande probabilità anche la struttura dell'α-parabromoazossibenzolo da noi per la prima volta ottenuto:

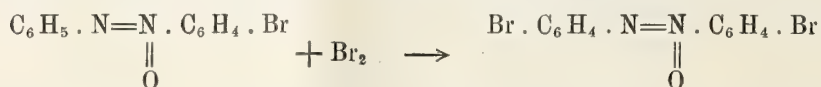
$$C_6H_5 . \underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{N}}{=}N . C_6H_5 + Br_2 = C_6H_5 . \underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{N}}{=}\underset{\displaystyle Br_2}{\overset{|}{N}} . C_6H_5 =$$

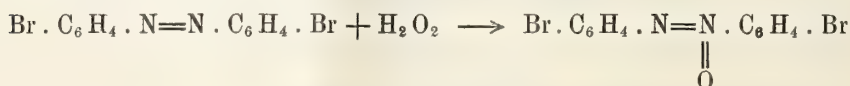
$$= C_6H_5 . \underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{N}}{=}N . C_6H_4 . Br + HBr .$$

Da ciò ne segue che all' isomero β-parabromoazossibenzolo, che io pure ho scoperto, spetterà l'altra forma:

$$C_6H_5 . N{=}\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{N}} . C_6H_4 . Br$$

[1] Berliner Berichte, *36*, pag. 4140.

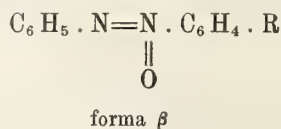
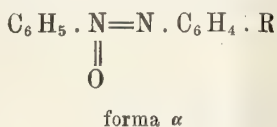
e siccome esso contiene ancora nella sua molecola un residuo:

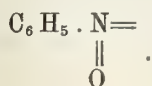
$$=N . C_6H_5$$

a differenza dell'isomero α, che è inattivo all'azione del bromo, per azione di questo metalloide esso fornisce immediatamente un bibromoderivato:

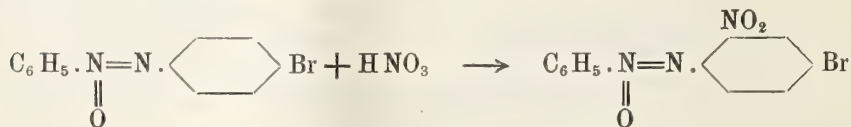
$$\underset{\displaystyle O}{\overset{}{C_6H_5 . \underset{\|}{N}=N . C_6H_4 . Br}} + Br_2 \longrightarrow Br . C_6H_4 . \underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{N}=N . C_6H_4 . Br$$

identico a quello già noto e che noi pure preparammo anche per azione dell'acqua ossigenata sopra il parabibromoazobenzolo:

$$Br . C_6H_4 . N=N . C_6H_4 . Br + H_2O_2 \longrightarrow Br . C_6H_4 . N=\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{N} . C_6H_4 . Br$$

Trattandosi di un azocomposto simmetrico questa è l'unica forma possibile e come si è detto fin da principio è anche la sola che si ottiene. Lo stesso comportamento l'ho riscontrato in tutte le coppie di isomeri che finora abbiamo studiate e dove R rappresenta un sostituente in posizione para:

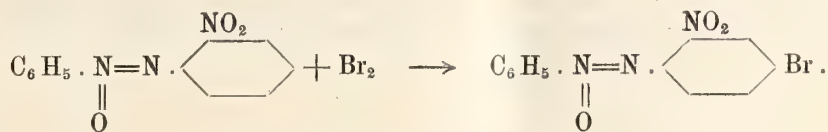
$$C_6H_5 . \underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{N}=N . C_6H_4 . R \qquad\qquad C_6H_5 . N=\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{N} . C_6H_4 . R$$

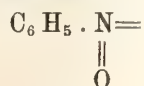
forma α — forma β

solamente le forme β sono quelle che reagiscono con bromo ed acido nitrico e da ciò ne consegue che *l'atomo di ossigeno protegge dall'azione dei reattivi sostituenti il residuo aromatico che è unito allo stesso atomo di azoto*

$$C_6H_5 . \underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{N}= \; .$$

Questa regola vale anche quando, operando in condizioni più energiche, si tenta di introdurre un nuovo atomo di alogeno ovvero un altro residuo nelle forme α-parasostituite e come esempio riporterò il caso della forma α del parabromoazossibenzolo, il quale per azione dell'acido nitrico a caldo fornisce il prodotto:

$$C_6H_5 . \underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{N}=N . \langle\quad\rangle Br + HNO_3 \longrightarrow C_6H_5 . \underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{N}=N . \overset{NO_2}{\langle\quad\rangle} Br$$

il quale a sua volta è identico al derivato che si ottiene per azione del

bromo, in tubo chiuso, sopra l'ortonitroazossibenzolo di Zinin, per il quale noi proponemmo la forma α:

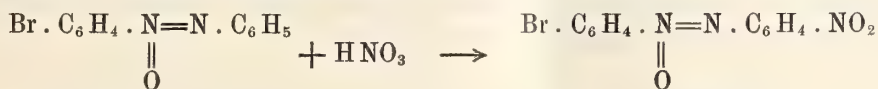
$$\begin{array}{l} NO_2 \\ C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}=N . C_6H_4 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}=N . C_6H_3(NO_2) . Br . \end{array}$$

Ciò dimostra che quando è occupata la posizione para i residui sostituenti possono anche portarsi in orto, ma sempre nello stesso anello, e reciprocamente e perciò in ogni caso il gruppo primitivo:

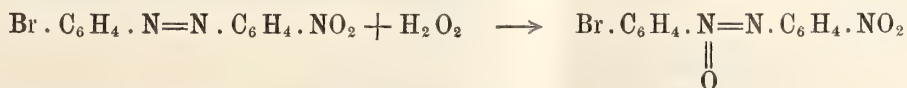
$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}=$$

comparisce inalterato. La sostituzione si verifica solamente nel nucleo aromatico congiunto all'azoto trivalente

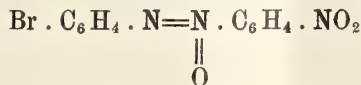
$$=N . C_6H_4 . R$$

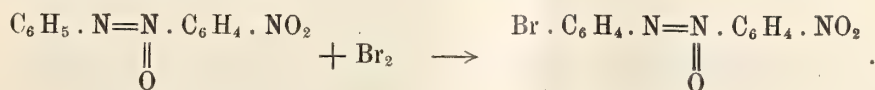
anche quando questo nucleo abbia già occupato la posizione para ovvero la orto e mai nell'anello unito all'azoto pentavalente.

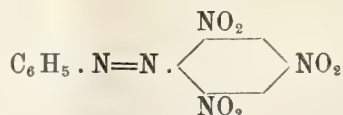
Come ulteriori esempî citerò il caso dei due paranitroparabromoazossibenzoli, da noi pure scoperti. Una delle forme si ottiene trattando con acido nitrico il β-parabromoazossibenzolo:

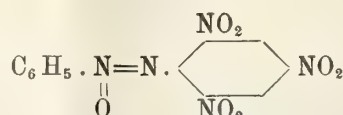
$$Br . C_6H_4 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}=N . C_6H_5 + HNO_3 \longrightarrow Br . C_6H_4 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}=N . C_6H_4 . NO_2$$

ed è anche identica al prodotto che si forma ossidando con acqua ossigenata il parabromoparanitroazobenzolo:

$$Br . C_6H_4 . N=N . C_6H_4 . NO_2 + H_2O_2 \longrightarrow Br . C_6H_4 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}=N . C_6H_4 . NO_2$$

e da ciò ne segue la struttura dell'isomero

$$Br . C_6H_4 . N=\underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4 . NO_2$$

che si prepara facendo reagire il bromo sopra il β-paranitroazossibenzolo di Angeli e Alessandri:

$$C_6H_5 . N=\underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4 . NO_2 + Br_2 \longrightarrow Br . C_6H_4 . N=\underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4 . NO_2 .$$

Dirò infine che la presenza di numerosi sostituenti in uno stesso dei due anelli aromatici di un azocomposto, può anche avere influenza sulla posizione che andrà ad occupare l'atomo di ossigeno che entra per azione dell'acqua ossigenata. Così facendo agire questo reattivo sopra il trinitroazobenzolo preparato da Emilio Fischer [1]

$$C_6H_5 . N{=}N . \underset{NO_2}{\overset{NO_2}{\langle\quad\rangle}} NO_2$$

si forma esclusivamente l'azossicomposto al quale deve spettare la struttura

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . \underset{NO_2}{\overset{NO_2}{\langle\quad\rangle}} NO_2$$

perchè esso si scioglie inalterato tanto nell'acido nitrico ($d = 1.45$) quanto nel bromo a freddo. Evidentemente dei tre residui nitrici nello stesso anello aromatico, i due in posizione orto non permettono che l'atomo di ossigeno si porti all'atomo di azoto immediatamente congiunto al nucleo trisostituito. Senza dubbio si tratta di un caso d'impedimento sterico.

Per maggiore chiarezza, nella tabella che segue riunirò alcuni degli isomeri che finora abbiamo preparati, ponendo accanto dell'azoderivato le due forme di azossicomposti che gli corrispondono.

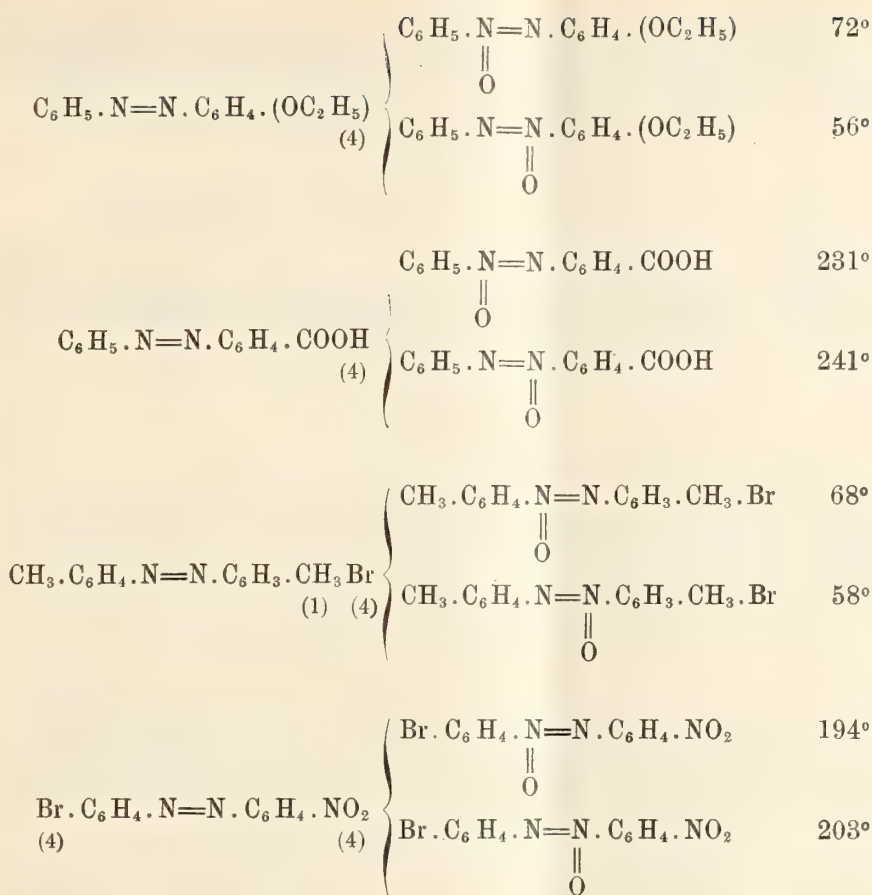
azoderivati	azossicomposti	punti di fusione
$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . Br$ (4)	$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_4 . Br$	73°
	$C_6H_5 . N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4 . Br$	94°
$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2$ (4)	$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_4 . NO_2$	152°
	$C_6H_5 . N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4 . NO_2$	148°

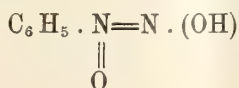
[1] Liebig's Annalen, *190*, pag. 133.

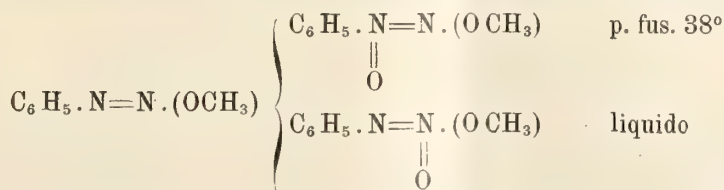
$$\underset{(4)}{C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.(OC_2H_5)} \left\{ \begin{array}{ll} C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N.C_6H_4.(OC_2H_5) & 72^\circ \\ C_6H_5.N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_4.(OC_2H_5) & 56^\circ \end{array} \right.$$

$$\underset{(4)}{C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.COOH} \left\{ \begin{array}{ll} C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N.C_6H_4.COOH & 231^\circ \\ C_6H_5.N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_4.COOH & 241^\circ \end{array} \right.$$

$$\underset{(1)\ (4)}{CH_3.C_6H_4.N{=}N.C_6H_3.CH_3Br} \left\{ \begin{array}{ll} CH_3.C_6H_4.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N.C_6H_3.CH_3.Br & 68^\circ \\ CH_3.C_6H_4.N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_3.CH_3.Br & 58^\circ \end{array} \right.$$

$$\underset{(4)\qquad\qquad\qquad (4)}{Br.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.NO_2} \left\{ \begin{array}{ll} Br.C_6H_4.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N.C_6H_4.NO_2 & 194^\circ \\ Br.C_6H_4.N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_4.NO_2 & 203^\circ \end{array} \right.$$

E conformemente alla formola della nitrosofenilidrossilammina da me proposta

$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N.(OH)$$

ed alla quale ho già accennato nelle pagine precedenti, molto probabilmente a queste coppie potremo aggiungere altri due isomeri, l'etere metilico della nitrosofenilidrossilammina e l'etere O-metilico della fenilnitrammina

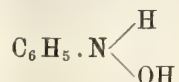
$$C_6H_5.N{=}N.(OCH_3) \left\{ \begin{array}{ll} C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N.(OCH_3) & \text{p. fus. } 38^\circ \\ C_6H_5.N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.(OCH_3) & \text{liquido} \end{array} \right.$$

e come si è già veduto sono appunto le considerazioni che io ho fatto sopra

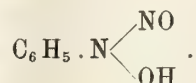
la struttura di queste sostanze, preparate molti anni addietro da Bamb erger [1] che mi condussero alla scoperta degli isomeri anche nella serie degli azossicomposti aromatici.

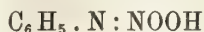
A questo riguardo colgo occasione per fare alcune osservazioni

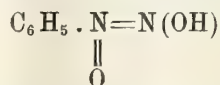
Sopra la struttura della nitrosofenilidrossilammina.

Come ho già detto questa sostanza venne ottenuta per la prima volta da A. Wohl e subito dopo anche da E. Bamberger che la prepararono facendo agire l'acido nitroso sopra la fenilidrossilammina:

$$C_6H_5 . N \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

e perciò attribuirono alla nitrosofenilidrossilammina stessa la formola che allora si presentava come la più naturale:

$$C_6H_5 . N \begin{matrix} \diagup NO \\ \diagdown OH \end{matrix} .$$

Due anni dopo la sua scoperta, nel marzo 1896 [2] il prof. Bamberger ha altresì accennato alla possibilità, sebbene in modo dubbio, della struttura:

$$C_6H_5 . N : NOOH$$

ma nel luglio dello stesso anno (1896) io ho scoperto la nuova sintesi [3] della stessa sostanza, azione di idrossilammina sul nitrobenzolo, cui ho già accennato, la quale mi condusse alla nuova formola:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N(OH) \end{array}$$

A mio modo di vedere essa è da preferirsi alle precedenti perchè dà meglio ragione del fatto che tale sostanza, per qualunque trattamento, dà un solo etere metilico il quale per riduzione fornisce l'etere dell'idrato di diazobenzolo:

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . (OCH_3) \longrightarrow C_6H_5 . N{=}N . (OCH_3)$$

(1) Berliner Berichte, *31*, pag. 574.

(2) Vierteljahrsschrift d. Nat Gesellschaft in Zürich (1896), pag. 176.

(3) Berliner Berichte, *29*, pag. 1884.

un passaggio che la struttura proposta dagli altri autori non spiega in nessun modo. D'altra parte, sempre secondo questi ultimi, la nitrosofenilidrossilammina sarebbe da considerarsi come una nitrosammina:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ (OH) \end{matrix} \!\!>\! N \,.\, NO$$

ed a questo riguardo dirò che ancora molti anni or sono io ho trovato che le nitrosammine per azione dell'idrossilammina facilmente rigenerano le ammine secondarie da cui derivano:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\! N.NO + H_2N.OH = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\! NH + N_2O + H_2O \quad (^1).$$

Invece la nitrosofenilidrossilammina è molto stabile all'azione della idrossilammina, in mezzo alcalino, tanto è vero che si forma nella mia sintesi in presenza di etilato sodico. Ed io ho trovato che anche in mezzo acido è stabile; mescolando infatti una soluzione acquosa del sale sodico della nitrosofenilidrossilammina con eccesso di soluzione di cloridrato di idrossilammina, dopo qualche ora si riottiene, estraendo con etere, la sostanza inalterata.

Ora, partendo dalla formola da me proposta e tenendo presenti gli interessanti processi di ossidazione scoperti dal Bamberger [2]:

$$R.CH{=}NOH + O \longrightarrow R.CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}(OH)$$

$$R.CH{=}NOH + O \longrightarrow R.\underset{\underset{OH}{|}}{C}{=}NOH$$

$$C_6H_5.N{=}NOH + O \longrightarrow C_6H_5.N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}(OH)$$

per analogia, ancora nel 1905 [3] io aveva preveduto che la nitrosofenilidrossilammina, assieme alla fenilnitrammina, doveva formarsi nell'ossidazione dell'idrato di diazobenzolo:

$$R.N{=}N(OH) + O \longrightarrow R.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N(OH)$$

(1) Ho osservato pure che facendo reagire sulla soluzione alcoolica di nitrosodifenilammina l'idrossilammina in presenza di etilato sodico, oltre a sviluppo di protossido di azoto si forma anche iponitrito di sodio.

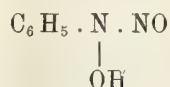
(2) Berliner Berichte, *33*, pag. 1781 e seg.

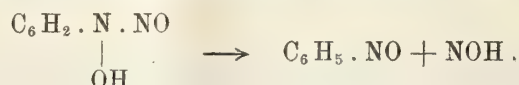
(3) Questi Rendiconti, vol. XIV. 2° sem., pag. 658.

Le cose stavano a questo punto quando quattro anni più tardi, nel 1909 (1) è comparsa una Nota del prof. E. Bamberger nella quale questo eminente chimico asserisce e poi nel 1912 nuovamente lo ripete (2) che questa stessa supposizione l'aveva fatta egli stesso ancora nell'anno 1894 (3) e che perciò la notizia a me doveva essere sfuggita. Ma quando sono andato ad esaminare la Nota originale del prof. Bamberger ho subito capito, e non senza sorpresa, che quanto egli aveva scritto nel 1894 non ha proprio nulla di comune con quanto egli ha pubblicato nel 1909, cioè dopo la comparsa del mio lavoro. A quel tempo egli ha fatto reagire gli alcali sopra la tribromofenilidrazina:

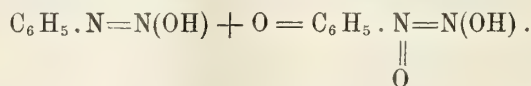
$$C_6H_5 . NBr . NBr_2$$

con l'intenzione di preparare la nitrosofenilidrossilammina:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . N . NO \\ | \\ OH \end{array}$$

che ancora non si conosceva, ma che secondo lui doveva poi scindersi con formazione di nitrosobenzolo ed un acido dell'azoto:

$$\begin{array}{c} C_6H_2 . N . NO \\ | \\ OH \end{array} \longrightarrow C_6H_5 . NO + NOH .$$

Infatti operando in tal modo egli ha notato la formazione di nitrosobenzolo (ed acido nitroso); ma si tratta di una reazione che procede in piccolissima parte giacchè, egli allora ammetteva, che la nitrosofenilidrossilammina si trasformasse quasi totalmente in fenilnitrammina.

Non vi ha dubbio che in tal modo egli abbia avuto fra le mani piccole quantità di nitrosofenilidrossilammina, che però non riuscì ad isolare, ma in fondo alla stessa Nota aggiunge che *è in alto grado improbabile che la decomposizione del perbromuro di diazobenzolo operata dagli alcali sia da considerarsi come un processo di ossidazione dell'idrato di diazobenzolo.* Ciò costituisce la più bella prova che la sua esperienza del 1894 non ha nessun da fare con quanto io avevo scritto nel 1905, giacchè basandomi sulla formola da me proposta *la mia previsione si fondava precisamente sopra un processo di ossidazione dell'idrato di diazobenzolo*:

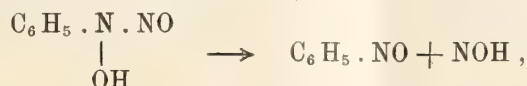
$$C_6H_5 . N{=}N(OH) + O = C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N(OH) .$$

(1) Berliner Berichte, *42*, pag. 3568.

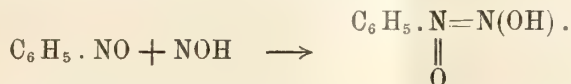
(2) Ibid., *45*, pag. 2055.

(3) Ibid., *27*, pag. 1274.

Più tardi soltanto Bamberger e Baudisch [1] per ossidazione dell'idrato di paraclorodiazobenzolo sono riusciti ad isolare la paracloronitrosofenilidrossilammina e perciò ognuno può riconoscere che *solamente nel 1909 il prof. Bamberger ha realizzato una previsione che io avevo fatta nel 1905.*

Con ciò io non intendo certamente di menomare i grandi meriti che anche in questo campo di studî si è conquistato l'illustre professore di Zurigo, che sempre mi ha onorato della sua benevolenza e della sua stima. Aggiungerò anzi che se non è stato possibile realizzare in modo completo l'eguaglianza da lui scritta nel 1894:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \, . \, N \, . \, NO \\ \quad\;\; | \\ \quad\; OH \end{array} \longrightarrow C_6H_5 \, . \, NO + NOH \, ,$$

alcuni anni dopo, nel 1900 [2], è stato dato a me di effettuare la trasformazione che si può considerare come l'inversa:

$$C_6H_5 \, . \, NO + NOH \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \, . \, N{=}N(OH) \, . \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad O \end{array}$$

E fu precisamente in tale occasione che ho potuto incominciare lo studio di quell'acido dell'azoto:

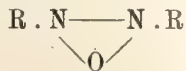
$$O{=}NH$$

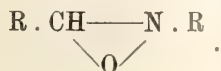
che egli fino dal 1894 aveva intuito e per mezzo del quale in questi ultimi tempi O. Baudisch ha ingegnosamente spiegato il processo di assimilazione dei nitrati da parte delle piante sotto l'influenza dei raggi luminosi [3].

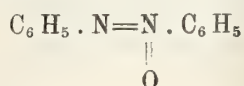
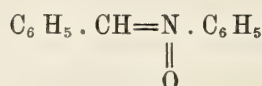
E detto ciò finirò con l'accennare brevemente ad alcune

Analogie fra azossicomposti e gli eteri N-fenilici delle ossime.

Nello stesso modo che agli azossicomposti veniva attribuita la struttura:

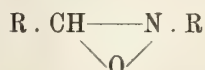
$$\begin{array}{c} R \, . \, N \text{——} N \, . \, R \\ \diagdown_{O} \diagup \end{array}$$

agli eteri N-fenilici delle ossime, che possono anche formarsi per mezzo di reazioni somiglianti, veniva assegnata una costituzione analoga:

$$\begin{array}{c} R \, . \, CH \text{——} N \, . \, R \\ \diagdown_{O} \diagup \end{array} \, .$$

(1) Berliner Berichte, *42*, pag. 3568.
(2) Gazzetta chimica, *30*, I, pag. 593.
(3) Berliner Berichte, *46*, pag. 115.

E che realmente una analogia di struttura esista fra queste due classi di sostanze, venne anche provato da un fatto interessante di ordine fisico, scoperto da Bruni ([1]) che cioè l'azossibenzolo può cristallizzare assieme alla N-fenilbenzaldossima. Ma dopo quanto si è dimostrato per il caso degli azossicomposti è naturale il pensare che anche agli eteri fenilici delle ossime si debba attribuire una struttura simile:

$$\underset{\text{azossibenzolo}}{C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_5} \qquad \underset{\text{etere N-fenilico della benzaldossima}}{C_6H_5 . CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_5}$$

e perciò non abbiamo tralasciato di sottoporre a più attento esame anche quest'ultima classe di sostanze.

Ed abbiamo subito constatato che quest'eteri N-fenilici *sono instabili al permanganato* (reazione di Baeyer), ciò che non è in accordo con la formola ciclica:

$$R . CH \overset{}{—\!—} N . R \quad (\text{con } O \text{ a ponte fra } CH \text{ e } N)$$

non solo, ma che *in tutte le trasformazioni più blande e più nette che possono subire questi eteri, mai abbiamo verificato che l'atomo di ossigeno comparisca unito al carbonio, ma sempre all'azoto* mentre in realtà si dovrebbe attendere precisamente il contrario.

Per queste ragioni a noi sembra che sia preferibile l'altro schema, il quale giustifica meglio le reazioni principali che presenta questa interessante classe di sostanze:

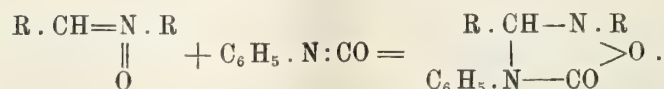
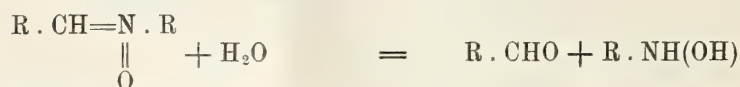
$$R . CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . R + H_2 = R . CH : NR + H_2O$$

$$R . CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . R + H_2O = R . CHO + R . NH(OH)$$

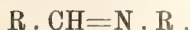
$$R . CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . R + 2H_2 = R . CH_2 . NH . R + H_2O$$

$$R . CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . R + O = R . CHO + R . NO$$

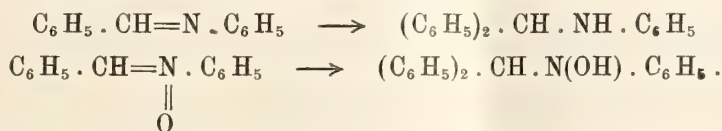
$$R . CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . R + NH_2(OH) = R . CH : NOH + R . NH(OH)$$

$$R . CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . R + C_6H_5 . N : CO = \begin{matrix} R . CH — N . R \\ | \qquad\quad \\ C_6H_5 . N —— CO \end{matrix} \!\!> O \,.$$

([1]) Memorie Lincei, vol. IX, fasc. 3°, pag. 61.

Anche i tentativi infruttuosi eseguiti recentemente da I. Scheiber [1] e diretti a scindere questi eteri in forme otticamente attive, che sarebbero dovute all'asimmetria dell'atomo di carbonio unito all'azoto ed all'ossigeno, parlano in favore della nostra ipotesi. Non solo, ma secondo lo schema da noi proposto era da aspettarsi che questi eteri anche in altre reazioni dovevano comportarsi in modo analogo alle basi di Schiff:

$$R.CH{=}N.R.$$

Studiando infatti il loro comportamento rispetto al reattivo di Grignard, in modo analogo a quanto il Busch [2] aveva fatto per i prodotti di condensazione delle aldeidi con le ammine, impiegando il bromuro di fenilmagnesio, ne risultò tosto che le due reazioni procedono nello stesso modo:

$$C_6H_5.CH{=}N.C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2.CH.NH.C_6H_5$$

$$C_6H_5.CH{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N}.C_6H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_2.CH.N(OH).C_6H_5.$$

La sola differenza risiede nel fatto che l'atomo di ossigeno in seguito all'addizione di un atomo d'idrogeno all'azoto, ha assunto la forma ossidrilica. Perciò lo schema da noi proposto, e che recentemente è stato accettato anche da E. Bamberger [3] è quello che meglio si presta a spiegare il comportamento chimico di queste sostanze e che dà ragione delle interessanti analogie che presentano con gli azossicomposti.

I dettagli sperimentali si trovano tutti nei

Lavori da cui venne desunta la presente Nota.

1. Angeli A., Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs, Stuttgart, 1908.
2. Angeli A., *Sopra l'ossidazione degli azoderivati.* Questi Rendic. (1910), vol. XIX, 1° sem., pag. 793.
3. Angeli e Alessandri L., *La struttura degli azossicomposti.* Ibid., (1911), vol. XX, 1° sem., pag. 896.
4. Angeli e Alessandri L., *Ricerche sopra gli azossicomposti.* Ibid., (1911), vol. XX, 2° sem., pag. 170.
5. Angeli, Alessandri e Mancini, *Sopra gli eteri N-fenilici delle ossime.* Ibid., (1911), vol. XX, 1° sem., pag. 546.
6. Angeli e Valori B., *Ricerche sopra gli azossicomposti aromatici.* Ibid., (1912), vol. XXI, 1° sem., pag. 155.
7. Angeli e Valori B., *Nuove ricerche sopra gli azossicomposti.* Ibid., (1912), vol. XXI, 1° sem., pag. 729.
8. Valori B., *Sulla struttura di un bromonitroazossibenzolo.* Ibid., (1912), vol. XXI, 1° sem., pag. 794.
9. Angeli e Valori B., *Nuovi derivati dell'azossibenzolo.* Ibid., (1913), vol. XXII, 1° sem., pag. 132.

[1] Berliner Berichte, *44*, pag. 761.
[2] Ibid., *37*, pag. 2961 e seg.
[3] Liebig's Annalen, *382*, pag. 88.

Chimica. — *Sulla produzione dell'elio dall'idrogeno e sulle recenti esperienze di Sir W. Ramsay, Patterson e Collie.* Nota del Socio R. Nasini.

Geologia. — *La zona serpentinosa della Liguria occidentale.* Nota del Socio Carlo De Stefani.

Patologia vegetale. — *A proposito di una Nota del dott.* Lionello Petri *sulla morìa dei castagni (mal dell'inchiostro).* Osservazioni del Socio Giovanni Briosi e di Rodolfo Farneti.

Meccanica. — *Sul pendolo a sospensione elastica.* Nota del Corrispondente O. Tedone.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Meccanica. — *Il problema dei due corpi nell'ipotesi di masse variabili.* Nota II del dott. ing. G. Armellini, presentata dal Socio Tullio Levi-Civita

In una mia Nota presentata da qualche tempo all'Accademia dei Lincei [1] dall'illustre prof. senatore V. Volterra, io ho mostrato la possibilità di giungere, con sviluppi in serie di polinomii, alla soluzione rigorosa di questo problema di Meccanica celeste, che è stato trattato fin qui solo con i metodi della teoria ordinaria delle perturbazioni [2].

Ora questi metodi valgono in generale per brevi intervalli di tempo, mentre nello studio della questione proposta, che interessa da vicino la storia del sistema planetario e la formazione dei sistemi stellari, occorre prendere in considerazione epoche estremamente remote.

[1] *Il problema dei due corpi nell'ipotesi di masse variabili,* Nota 1ª di G. Armellini, Rend. Acc. Lincei, 2° sem., pag. 682.

[2] Per la bibliografia v. la Nota citata.

È appunto per queste ragioni che, abbandonando la via fin qui seguita, io mi sono rivolto alla teoria classica delle funzioni del prof. Mittag Leffler studiando le equazioni differenziali del moto, principalmente dal lato analitico, e portando con ciò la questione sopra un campo interamente nuovo.

Ho dato anche alcune delle leggi che regolano il moto relativo di uno dei punti A intorno all'altro B ed ho esteso al caso generale il teorema dell'urto (nel senso fisico).

Continuiamo ora la trattazione.

Chiamo, al solito, con A e B i due punti; con $M(t)$, che per semplicità suppongo derivabile, la somma delle loro masse, funzione sempre crescente del tempo (in modo che anche la sua derivata $M'(t)$ sia sempre > 0) la quale può divenire ∞ solo per $t = \infty$; e studio il moto relativo di B rispetto ad A, moto che avviene in un piano ed obbedisce alla legge delle aree.

Indicando con r e ϑ le coordinate polari di B prese rispetto al polo A, si hanno le equazioni

$$(1) \qquad r^2 \frac{d\vartheta}{dt} = c \qquad\qquad 2) \qquad \frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{c^2}{r^3} - k \frac{M(t)}{r^2},$$

dove k è il coefficiente attrattivo.

Ciò posto per il moto relativo, oltre alle prime tre leggi, da me dimostrate nella Nota citata, valgono le seguenti:

Legge IV. — *Consideriamo il raggio vettore r come funzione del tempo $r = r(t)$: se esso diviene ∞ per $t = \infty$, allora la $r(t)$ non può avere che un solo minimo per tutto l'intervallo compreso tra $t = -\infty$ e $t = +\infty$* [1].

Supponiamo infatti che $r(t)$ presenti ad es. due minimi per $t = t_1$ e per $t = t_2$; poichè in questo intervallo il raggio vettore è certamente funzione continua del tempo (giacchè la somma delle masse cresce con continuità e si mantiene sempre finita per t finito), tra t_1 e t_2 la $r(t)$ dovrebbe presentare un massimo R.

Allora, per ciò che si è dimostrato nella 1ª Nota, $r(t)$ per *tutti i tempi posteriori* non potrebbe sorpassare il valore R, e non potrebbe quindi divenire ∞ per $t = \infty$; ciò che è contro l'ipotesi. Nel nostro caso la $r(t)$ non può perciò avere che un solo minimo. C. d. d.

[1] Si noti l'analogia grandissima col problema dei due corpi nel caso ordinario; anche qui, quando r diviene ∞ per $t = \infty$ (cioè quando l'orbita relativa è un'iperbole od una parabola) la $r(t)$ in tutto l'intervallo compreso tra $t = -\infty$ e $t = +\infty$ non presenta che un solo minimo.

Legge V. — *L'orbita relativa di uno dei due punti* B *rispetto all'altro* A *non può presentare in nessun punto un contatto di ordine superiore al secondo con un cerchio avente per centro* A [1].

Per dimostrare questa legge, prendendo per variabile indipendente la anomalia ϑ invece del tempo, possiamo ricavare con calcoli elementari dalla (1) e dalla (2) l'equazione

$$\frac{d^2r}{d\vartheta^2} - \frac{2}{r}\left(\frac{dr}{d\vartheta}\right)^2 - r + \frac{k}{c^2} r^2 \mathrm{M}(t) = 0 \tag{4}$$

la quale, derivata rispetto a ϑ, se teniamo conto che la (1) dà $\frac{dt}{d\vartheta} = \frac{r^2}{c}$, diviene:

$$\frac{d^3r}{d\vartheta^3} + \frac{2}{r^2}\left(\frac{dr}{d\vartheta}\right)^3 - \frac{4}{r}\left(\frac{dr}{d\vartheta}\right)\left(\frac{d^2r}{d\vartheta^2}\right) - \\ - \frac{dr}{d\vartheta} + \frac{2k}{c^2} r\mathrm{M}(t)\frac{dr}{d\vartheta} + \frac{k}{c^3} r^4 \mathrm{M}'(t) = 0, \tag{4}$$

dove $\mathrm{M}'(t)$ indica la derivata di $\mathrm{M}(t)$ rispetto al proprio argomento t.

Ciò posto, se nel punto generico di coordinate r, ϑ esistesse un contatto di ordine superiore al 2° tra l'orbita di B ed un cerchio avente per centro l'origine, dovrebbe aversi:

$$\frac{dr}{d\vartheta} = \frac{d^2r}{d\vartheta^2} = \frac{d^3r}{d\vartheta^3} = 0, \tag{5}$$

donde dalla (4):

$$\mathrm{M}'(t) = 0 \tag{6}$$

ciò che è contrario all'ipotesi fatta sulla funzione $\mathrm{M}(t)$. Un tal contatto non può quindi esistere.

Legge VI. — *Se in un istante qualsiasi* t_1, *la differenza tra la semiforza viva e la funzione delle forze per il punto* B *è nulla o negativa; allora (se* $\mathrm{M}(t)$ *diviene* ∞ *per* $t = \infty$*) crescendo il tempo,* r *deve divenire minore di ogni quantità assegnata.*

Premettiamo alla dimostrazione del teorema il seguente:

Lemma. — « Se il raggio vettore r diviene ∞ per $t = \infty$, allora posta la funzione $\mathrm{M}(t)$ sotto la forma:

$$\mathrm{M}(t) = \mathrm{M}(t_1) + \mu(t) = a + \mu(t), \tag{7}$$

[1] Fino ad ora si sapeva soltanto che quest'orbita non può essere un cerchio avente per centro A (Lehmann-Filhès), ciò che è immediato perchè la (2) non è soddisfatta da $r = \text{cost}$. La legge V è assai più generale e comprende questo teorema del Lehmann come caso particolare.

dove a è evidentemente costante si ha, *qualunque sia* t_1,

$$\lim_{t=\infty} \int_{t_1}^{t} \frac{\mu(t)}{r^2} \frac{dr}{dt} dt > 0 \text{ »}. \tag{8}$$

Infatti per la legge IV la $r(t)$ nella nostra ipotesi, avrà certamente un solo minimo in un istante t_m. Ora, se t_m è anteriore o coincide con t_1, poichè da t_m in poi la r è funzione crescente del tempo, il rapporto $\frac{dr}{dt}$ sotto il segno integrale sarà sempre positivo, ed essendo anche $\mu(t)$ positiva per $t > t_1$ il lemma è certamente verificato.

Nel caso opposto dividiamo l'integrale in due scrivendo,

$$\int_{t_1}^{t} \frac{\mu(t)}{r^2} \frac{dr}{dt} dt = \int_{t_1}^{T} \frac{\mu(t)}{r^2} \frac{dr}{dt} dt + \int_{T}^{t} \frac{\mu(t)}{r^2} \frac{dr}{dt} dt \tag{9}$$

$$(t > T > t_m > t_1),$$

dove T è un istante posteriore a t_m scelto in modo che sia $r_T = r_{t_1}$, ciò che evidentemente è sempre possibile.

Allora resta facile a verificare che il primo integrale al secondo membro è positivo, e poichè anche il secondo lo è certamente (giacchè si ha $T > t_m$) il lemma risulta anche in questo caso dimostrato.

Veniamo ora al nostro teorema. Scriviamo per brevità:

$$h = \frac{1}{2} v_{t_1}^2 - \frac{k\,M(t_1)}{r_{t_1}} = \frac{1}{2} v_{t_1}^2 - \frac{ka}{r_{t_1}}, \tag{10}$$

dove, secondo l'ipotesi, h sarà nulla o negativa.

Ciò posto, la (2) dà, servendoci della posizione (7), per il valore del semiquadrato della velocità nell'istante generico t

$$\frac{1}{2} v^2 = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \frac{c^2}{r^2} \right\} = \tag{11}$$

$$= h + \frac{ka}{r_{t_1}} - ka \int_{t_1}^{t} \frac{1}{r^2} \frac{dr}{dt} dt - k \int_{t_1}^{t} \frac{\mu(t)}{r^2} \frac{dr}{dt} dt =$$

$$= h + \frac{ka}{r_t} - k \int_{t_1}^{t} \frac{\mu(t)}{r^2} \frac{dr}{dt} dt.$$

Facciamo crescere indefinitamente il tempo, e vediamo se è possibile che r cresca all'infinito. Se ciò fosse, poichè a è costante e h negativa o nulla, avremmo in virtù del lemma precedentemente dimostrato:

$$\lim_{t=\infty} v^2 < 0 \tag{12}$$

ciò che è assurdo.

Nell'ipotesi di h nulla o negativa, la r non può quindi crescere indefinitamente; avrà perciò un limite superiore L; e allora, in virtù della legge II, dimostrata nella prima Nota, crescendo il tempo r deve divenire minore di ogni quantità assegnata. C. d. d.

LEGGE VII. — *Se in un istante qualsiasi t_1 la conica osculatrice alla traiettoria è un'ellisse od una parabola; in tutti gl'istanti successivi la conica osculatrice sarà certamente ellittica.*

Chiamando con τ una quantità compresa fra due istanti generici t_1 e t_2 (gli estremi esclusi) e ricordando che $M(t)$ è funzione sempre crescente del tempo si trova con facili calcoli partendo dalle equazioni (1) e (2) la formula:

$$\frac{1}{2}\left\{v_{t_2}^2 - v_{t_1}^2\right\} - kM(\tau)\left\{\frac{1}{r_{t_2}} - \frac{1}{r_{t_1}}\right\} = 0. \tag{13}$$

Notiamo, di passaggio, che questa espressione ha grande importanza perchè interamente analoga al teorema delle forze vive nel problema ordinario dei due corpi; anzi essa contiene questo teorema come un caso particolare quando si abbia $M(\tau) =$ costante.

La τ resta però, sfortunatamente, una quantità incognita di cui solo si sa che è compresa tra t_1 e t_2; e ciò impedisce molte applicazioni di cui la (13) sarebbe suscettibile.

Ciò posto, poichè nell'istante t_1 la conica osculatrice è ellittica o parabolica, avremo, per noti teoremi di meccanica:

$$\frac{1}{2}v_{t_1}^2 - \frac{kM(t_1)}{r_{t_1}} = \frac{1}{2}v_{t_1}^2 - \frac{ka}{r_{t_1}} = h \leq 0, \tag{14}$$

dove il segno superiore $<$ vale per l'ellisse, il segno inferiore $=$ per la parabola. Se quindi t è un tempo qualsiasi, *successivo a* t_1, avremo, dalla (13) e dalla (14)

$$\frac{1}{2}v_t^2 - \frac{kM(\tau)}{r_t} = h - \frac{1}{r_{t_1}}\left\{M(\tau) - a\right\} > \frac{1}{2}v_t^2 - \frac{kM(t)}{r_t}. \tag{15}$$

Ora, τ essendo compreso fra t_2 e t_1 (gli estremi esclusi) ed essendo perciò $M(\tau) > a$ la quantità $h - \frac{1}{r_t}\left\{M(\tau) - a\right\}$ risulterà negativa e quindi dalla (15) anche la quantità $\frac{1}{2}v_t^2 - \frac{kM(t)}{r_t}$ risulterà < 0.

Applicando ora proprietà elementari della teoria delle orbite, poichè nell'istante t la somma delle masse del sistema è $M(t)$, l'ineguaglianza trovata, cioè:

$$\frac{1}{2}v_t^2 - \frac{kM(t)}{r_t} < 0 \tag{16}$$

ci mostra che, nell' istante considerato t *posteriore* a t_1, la conica osculatrice è certamente ellittica. C. d. d.

LEGGE VIII. — *Qualunque siano le condizioni iniziali se* $M(t)$, *crescendo indefinitamente il tempo, non tende ad alcun limite finito, il moto è certamente instabile; e precisamente:*

1) *o il raggio vettore* r, *crescendo il tempo, diviene minore di ogni quantità assegnata;*

2) *oppure tende all'infinito.*

Supponiamo che sia $M(t) = \infty$ per $t = \infty$; se il raggio vettore r non ammette alcun limite superiore, esso tenderà all' infinito ed il teorema è evidente. Nel caso opposto, come nella 1ª Nota, chiamiamo con ε una quantità piccola a piacere, con L il limite superiore di r e vediamo se possa aversi sempre $r > \varepsilon$.

La (2) ci darà in questa ipotesi:

$$\frac{d^2r}{dt^2} < \frac{c^2}{\varepsilon^3} - \frac{kM(t)}{L^2}\,. \tag{17}$$

Cioè indicando con Ω^2 una quantità positiva estremamente grande, sarebbe possibile trovare un tempo T tale, che da T in poi si avesse:

$$\frac{d^2r}{dt^2} < -2\,\Omega^2 \tag{18}$$

e quindi, integrando:

$$r < -\Omega^2(t-T)^2 + \beta(t-T) \tag{19}$$

crescendo il tempo r diverrebbe nullo poi negativo, ciò che è assurdo.

Quindi se r ammette un limite superiore L, esso deve divenire minore di ε. C. d. d.

LEGGE IX. — *Se* $M(t)$, *crescendo indefinitamente il tempo, tende ad un limite finito, oppure diviene infinito di ordine inferiore al primo rispetto a t; allora le condizioni iniziali del moto possono essere tali, che la conica osculatrice alla traiettoria risulti costantemente un'iperbole* [1].

[1] Il teorema ha importanza giacchè distrugge un errore in cui erano caduti molti autori. Si credeva infatti, fondandosi sull'intuizione, che divenendo infinita la somma delle masse del sistema, l'orbita relativa di uno dei due corpi B intorno all'altro A, dovesse, a lungo andare, restringersi e risultare composta di tanti archi infinitesimi di ellisse. Ciò invece può anche non avvenire, come indica la legge IX, benchè $M(t)$ cresca all' infinito. Così pure io ho fatto vedere (1ª Nota) che affinchè l'urto dei due corpi (in senso fisico, cioè affinchè r divenga $< \varepsilon$) avvenga certamente, *qualunque siano le condizioni iniziali del moto*, non basta che $M(t)$ divenga ∞ per $t = \infty$, ma occorre che essa lo divenga di ordine non inferiore al primo. Per es., se la massa del sole crescesse secondo la legge $a + b\sqrt{t}$, alcune comete iperboliche potrebbero sfuggire alla sua attrazione ed allontanarsene indefinitamente.

La dimostrazione del teorema diviene assai facile se ricordiamo che nella prima Nota è stato dimostrato che, quando $M(t)$ soddisfa alle condizioni ora dette, la velocità iniziale può essere scelta in modo che r divenga ∞ per $t=\infty$, e che in tal caso le quantità:

$$(20) \qquad \frac{M(t)}{r} \qquad k\int_{t_1}^{t}\frac{M(t)}{r^2}\frac{dr}{dt}dt$$

si conservano, crescendo indefinitamente t, minori di una quantità fissa Q.

Ciò posto la (11) può scriversi:

$$(21) \qquad \frac{1}{2}v^2 = h - k\int_{t_1}^{t}\frac{M(t)}{r^2}\frac{dr}{dt}dt + \frac{kM(t_1)}{r_{t_1}},$$

donde applicando teremi noti si ha per l'eccentricità dell'orbita osculatrice

$$(22) \qquad e^2-1 = \frac{2c^2}{k^2\,M^2(t)}\left\{\frac{1}{2}v^2 - \frac{kM(t)}{r^2t}\right\} > \frac{2c^2}{k^2\,M^2(t)}\left\{h-2Q\right\}.$$

Se quindi si sceglie $h>2Q$ sarà, per ogni valore del tempo, $e^2>1$, e quindi l'orbita osculatrice deve risultare necessariamente iperbolica.

C. d. d.

Come già ho detto, le equazioni fondamentali (1) e (2) non sono integrabili con i melodi ordinarî tranne che per valori particolari della funzione $M(t)$ [1]; molti autori hanno perciò ricorso ad integrazioni approssimate. Io propongo ora un metodo di soluzione che a molta semplicità (almeno per piccole eccentricità) unisce un'approssimazione veramente grandissima.

Poichè la somma delle masse $M(t)$ cresce (nel caso astronomico) sempre molto lentamente col tempo, non si altererà il moto se nella (2) si sostituisce $M(t)$ con $M(\bar{t})$ dove $\bar{t}$ è un istante molto prossimo a t. Si può p. es. prendere per $\bar{t}$ l'istante in cui il punto B raggiungerebbe l'anomalia ϑ (corrispondente a t) se la somma delle masse restasse costante: $\bar{t}$ così scelto sarà certo molto prossimo a t, giacchè l'accrescimento delle masse resta, nel caso pratico, almeno per molti secoli, estremamente piccolo.

Per giudicare del grado di approssimazione prendiamo p. es. il sistema planetario; in questo caso, per il leggerissimo aumento della massa solare dovuto alla caduta continua di una quantità di materia cosmica, la terra anticiperà il suo cammino dopo molti secoli ad es. di un giorno. Ora col mio metodo noi immaginiamo che la terra sia attratta in un dato istante dal sole, con una forza corrispondente non già alla massa istantanea dell'astro, ma a quella che esso aveva al massimo un giorno prima.

[1] V. Mestschersky, Astr. Nach., Band 159; ved. anche la mia Nota, *Sopra l'integrabilità delle equazioni diff. della Meccanica*, Rend. Lincei, 1912, 2° sem., fasc 3.

L'errore è fisicamente nullo: eppure questo leggero combiamento basta a rendere integrabili le equazioni differenziali del moto. Infatti l'istante $\overline{t}$ sarà legato a ϑ dalle note formole di risoluzione del problema di Kepler: dato $\overline{t}$, per aver ϑ potremo usare:

1) il metodo delle approssimazioni successive (ad es. il metodo di Koenigs);

2) le serie di Lagrange (convergenti per $e < 0{,}662...$);

3) la nota espressione dell'anomalia eccentrica per mezzo di funzioni di Bessel:

$$\cos u = -\frac{e}{2} + \sum_{s=1}^{s=\infty} \{ J_{s-1}(se) - J_{s+1}(se) \} \frac{\cos sn\overline{t}}{s} \tag{23}$$

sempre convergente per e compreso tra 0 ed 1.

Servendoci di quest'ultimo metodo $M(\overline{t})$ diverrà una funzione $\chi(\vartheta)$ interamente conosciuta dell'anomalia ϑ.

Prendendo, per semplicità, $\chi(\vartheta) = m + \lambda(\vartheta)$ dove $m = \chi(0)$ ricaveremo con facili calcoli dalla (1) e dalla (2) avendo posto $\frac{1}{r} = \varrho$:

$$\frac{d^2\varrho}{d\vartheta^2} + \varrho + \frac{k}{c^2} \{ m + \lambda(\vartheta) \} = 0 \tag{24}$$

equazione lineare, non omogenea, che sappiamo integrare.

Infatti indicando con α e β due funzioni di ϑ date dalle formole:

$$\alpha = \frac{k}{c^2} \left\{ -m \cos\vartheta + \int_0^{\vartheta} \lambda(\vartheta) \operatorname{sen}\vartheta \, d\vartheta + G_1 \right\} \tag{25}$$

$$\beta = -\frac{k}{c^2} \left\{ m \operatorname{sen}\vartheta + \int_0^{\vartheta} \lambda(\vartheta) \cos\vartheta \, d\vartheta + G_2 \right\} \tag{26}$$

abbiamo servendoci dell'equazione (1) le seguenti:

I) *equazione della traiettoria*:

$$r = \frac{1}{\varrho} = \tag{27}$$

$$= \frac{c^2/k}{-m + \left[G_1 + \int_0^{\vartheta} \lambda(\vartheta) \operatorname{sen}\vartheta \, d\vartheta \right] \cos\vartheta - \left[G_2 + \int_0^{\vartheta} \lambda(\vartheta) \cos\vartheta \, d\vartheta \right] \operatorname{sen}\vartheta};$$

II) *equazione del tempo*:

(28) $t = t_0 +$

$$+\frac{c^3}{k}\int_0^{\vartheta} \frac{d\vartheta}{\left\{-m+\left[G_1+\int_0^{\vartheta}\lambda(\vartheta)\operatorname{sen}\vartheta d\vartheta\right]\cos\vartheta-\left[G_2+\int_0^{\vartheta}\lambda(\vartheta)\cos\vartheta d\vartheta\right]\operatorname{sen}\vartheta\right\}^2}.$$

Il problema è così risoluto.

Faremo un'applicazione di queste formole alla ricerca della traiettoria terrestre nel caso in cui la pioggia leggerissima di materia cosmica che cade sul sole si supponesse presso a poco, costante col tempo.

Questo calcolo dimostrerà il vantaggio del metodo da me adottato giacchè ritroveremo con grande semplicità dei teoremi che Gylden [1] e Lehmann-Filhès [2] trassero da calcoli lunghissimi ed estremamente laboriosi.

Conservando le notazioni fin qui usate e considerando il moto angolare della terra quasi uniforme, potremo semplificare ancora le nostre formole ponendo senza errore sensibile:

$$m + \lambda(\vartheta) = m(1 + \gamma\vartheta) = m(1 + \varepsilon t) \tag{29}$$

dove γ ed ε sono costanti immensamente piccole.

Contando, per semplicità, l'anomalia ϑ dalla posizione della terra nell'istante in cui r è un minimo (perielio) e chiamando con e_0 e p_0 i valori dell'eccentricità e del parametro osculatori alla traiettoria in questo istante, che prendiamo come iniziale, la (27) ci darà:

$$r = \frac{p_0/1 + \varepsilon t}{1 + e_0 \cos\vartheta}. \tag{30}$$

Cioè: *tenendo conto della quantità di materia cosmica che cade annualmente sul sole e supponendo che essa resti costante col tempo, l'orbita della terra è, con grande approssimazione, una ellisse di cui il parametro decresce linearmente col tempo, mentre la longitudine del perielio e l'eccentricità restano immutate.*

Meccanica celeste. — *Prime conseguenze di una recente teoria della gravitazione: le disuguaglianze secolari.* Nota di G. Pavanini, presentata dal Socio T. Levi-Civita.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

[1] *Die Bahbewegungen in einem Systeme von zwei Körpen in dem Falle dass die Massen Vëranderungen unterworfen sind,* von Hugo Gyldén, Astr. Nach. 2593-2594.

[2] *Ueber Centralbewegungen,* von R. Lehmann-Filhés, Astr. Nach., 3479.

Mineralogia — *Millosevichite, nuovo minerale del Faraglione di Levante nell'Isola di Vulcano.* Nota di Ugo Panichi, presentata dal Socio G. Struever.

In questa breve Nota do notizia di una specie nuova da me trovata fra i minerali della Grotta dell'Allume, situata nel « Faraglione » presso il Porto di Levante fra Vulcano e Vulcanello.

Nella Grotta dell'Allume al tempo delle ultime esplosioni della Fossa di Vulcano si trovavano abbondanti minerali, per la maggior parte solfati, come incrostazioni delle pareti; tuttora vi si trovano e vi si producono, ma con notevoli differenze da allora, forse in relazione coll'attuale fase di solfatara. La nuova specie, che è pure un solfato, è, secondo me, un minerale di formazione molto recente.

Si trova in masse incrostanti di un delicato color viola; ha lucentezza vitrea; è molto compatta se fresca; la superficie delle incrostazioni è grossolanamente granulare e formata da innumerevoli faccette di minuti cristalli limpidi e quasi incolori, serrati insieme; i granuli, spesso sferiformi, sono formati da tanti straterelli cristallini sovrapposti, pressochè concentrici. I cristalli sono triclini.

La sostanza è igroscopica e col tempo sfiorisce e va perdendo il bel colore viola, che sbiadisce fino a bigio chiaro.

Uno studio particolareggiato delle sue proprietà, il resultato delle ricerche fatte in proposito, ed il confronto cogli altri solfati affini già noti, comparirà fra poco in una mia pubblicazione sui minerali dell'Isola di Vulcano.

Qui dirò soltanto che il nuovo minerale risulta essere un solfato ferrico alluminico normale, a formula definita, e che è il meno idrato di tutti i solfati analoghi fin qui conosciuti.

Dedico la nuova specie al prof. Federico Millosevich del R. Istituto di Studî superiori di Firenze, in segno di stima e di gratitudine per l'interesse con cui egli segue i miei studî, favorendoli sempre efficacemente con materiale, libri ed apparecchi del Museo e Laboratorio da lui diretti.

Fisica. — *Una modificazione al calorimetro a congelamento.* Nota del dott. Ugo Grassi, presentata dal Socio A. Ròiti.

In occasione di alcune ricerche relative al calore di evaporazione con il metodo Jahn-Dieterici ho incontrato una grave difficoltà nell'allestimento del calorimetro a congelamento del Bunsen, inquantochè mi riusciva pressochè impossibile di ottenere che dopo la immersione del calorimetro nel miscuglio di acqua e ghiaccio si arrestasse il congelamento nell'interno del calorimetro.

La temperatura della mescolanza di acqua e ghiaccio era sempre inferiore di tre o quattro centesimi di grado allo zero, e conseguentemente per *conduzione* veniva continuamente assorbito calore; tale fenomeno assai cospicuo nel principio persisteva anche dopo alcuni giorni, per quanto attenuato, e costituiva una causa di errore della quale sarebbe stato difficile e penoso tenere conto esatto; è senza dubbio da imputarsi a tale causa se il calorimetro a congelamento che per molte ragioni rappresenterebbe l'istrumento ideale non è stato introdotto nell'uso comune e corrente di laboratorio. Un artifizio, del resto assai ovvio, mi ha dato un miglioramento così notevole che senza dubbio le ricerche calorimetriche che ho in corso ne saranno notevolmente facilitate.

Il serbatoio del calorimetro è stato costruito a doppia parete e nella intercapedine ho fatto il vuoto mediante una buona pompa Gaede.

Lo scambio di calore tra il corpo del calorimetro ed il ghiaccio avviene solo per *irraggiamento* ed è notevolmente inferiore di quello per conduzione.

In effetto tenendo immesso il calorimetro nel miscuglio di acqua e ghiaccio la perdita di calore è ridotta ad un trentesimo di quella primitiva ed è di una piccola caloria circa per ora; ciò darebbe in un capillare di 0,5 mm. di diametro uno spostamento di 6 mm. per ora.

Tenendo conto delle proprietà irraggianti del vetro e dell'argento speculare è presumibile che con una buona argentatura la perdita deve essere ridotta ancora di più e divenire praticamente trascurabile.

Il calorimetro da me costruito presenta un andamento regolare già dopo due ore che in esso è stata operata la produzione del ghiaccio, e questa circostanza insieme a quelle già descritte fa sì che l'apparecchio diventi di uso estremamente facile e fa sperare che il suo impiego si estenda in ragione della razionalità che presenta in se stesso il calorimetro ideato dal Bunsen.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di fisica del R. Istituto di Studî Superiori

Devesi poi osservare che poichè con un buon termostato si può realizzare con grande facilità per giornate di seguito una temperatura determinata al mezzo decimo di grado così il calorimetro a congelamento si potrà adoperare a temperature diverse da zero quando si riempia anzichè di acqua con sostanze aventi un punto di fusione diverso come: paraxilolo, anetolo, difenilmetano, anisolo, mentolo, ecc.... e si tenga immerso in un termostato regolato alla corrispondente temperatura di solidificazione; e ciò mi propongo di fare.

Devo notare infine che nel calorimetro da me ideato la eliminazione dai gas disciolti dalla sostanza che riempie il corpo calorimetrico mediante la ebollizione non si può fare con riscaldamento dall'esterno, ma con riscaldamento mediante una spiralina di nichel percorsa da corrente, ed introdotta nel tubo di esperienza; ciò che per l'acqua si è effettuato senza alcuna difficoltà.

Chimica fisiologica. — *Sull'influenza di alcuni derivati della chinolina e della naftochinolina sull'eliminazione dell'acido urico* [1]. Nota di R. Ciusa e R. Luzzatto, presentata dal Socio G. Ciamician.

Nicolaier e Dorn [2] dimostrarono per primi che l'ac. α-fenilcinconinico (*atophan* del commercio), ed alcuni suoi derivati, somministrati per via gastrica, aumentano notevolmente la quantità di ac. urico urinario: in questa Nota riferiamo i risultati di alcune nostre ricerche intorno all'azione che esercitano sull'eliminazione dell'acido urico altre sostanze derivate dalla chinolina e naftochinolina; in una prossima Memoria ci riserviamo di pubblicare in modo più completo e dettagliato le nostre esperienze, tenendo in considerazione ancora i principali fra i numerosissimi lavori comparsi in quest'ultimo tempo sull'*atophan* e sull'argomento in genere.

Le sostanze da noi studiate sono le seguenti:

Acido α-(p)-metossifenil-γ-chinolincarbonico. — Si presenta sotto forma di squamette gialle fondenti a 217°: le soluzioni negli alcali caustici, nel carbonato sodico ed ammoniaca, sono incolore

$C_{17}H_{13}O_3N$ Calc. C : 73,11 ; H : 4,66
Trov. » 72,71 ; » 4,91

Acido α-(p)-dimetilamino fenil-γ-chinolincarbonico. — Fonde con decomposizione a 192°: si presenta sotto forma di cristallini d'un bel rosso-

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Bologna, e nell'Istituto di Farmacologia della Università di Camerino.

[2] Deutsch. Arch. f. klin. Medizin, *93* (1908), 331.

rubino solubili nell'ammoniaca, nel carbonato sodico, negli alcali e negli acidi diluiti in un liquido incoloro. È poco solubile nei solventi ordinarî

$C_{18}H_{16}O_2N_2$	Calc.	C : 73,97 ;	H : 5,48 ;	N : 9,58
	Trov.	» 73,96 ;	» 6,01 ;	» 9,61 ; 9,48

Acido 6-amino-α-fenil-γ-chinolincarbonico. — Fonde a 160° con decomposizione: è pochissimo solubile in alcool ed in etere. Si scioglie negli alcali, carbonato sodico ed ammoniaca in un liquido giallo-rossastro; la soluzione negli acidi è rossa

$C_{16}H_{12}O_2N_2$ Calc. N : 10,60 ; Trov. N : 10,29.

Acido α-fenil-(β)-naftochinolin-γ-carbonico. — È bene per avere un buon rendimento operare in soluzione discretamente concentrata: il prodotto della reazione lavato con alcool bollente prima, e poi con alcool freddo e etere è puro, fonde a 294° e non richiede alcuna ulteriore purificazione. Si presenta sotto forma di *squamette giallognole inodore, insapore inalterabili all'aria ed alla luce* (¹). Si scioglie negli alcali, carbonato sodico ed ammoniaca molto bene specialmente se viene prima bagnato con alcool. Fornisce assai facilmente un *etere metilico* fondente a 124°.

Se il prodotto si separa dal miscuglio della reazione quando questo è ancora caldo (50-60°), dalle acque madri si separa per raffreddamento un *diidro-derivato* del prodotto principale della reazione

$C_{20}H_{13}O_2N$	Calc.	C : 80,26	H : 4,35	N : 4,65
$C_{20}H_{15}O_2N$	»	» 79,73	» 4,95	» 4,68
	Trov.	» 79,70 ; 79,55	» 5,26 ; 5,07	» 4,71

Si presenta sotto forma di cristallini incolori, duri, pesanti fondenti a 226°; è molto più solubile nei diversi solventi dell'acido non idrogenato. Si scioglie negli alcali caustici, nel carbonato sodico e nell'ammoniaca specialmente se viene umettato prima con alcool. È insolubile negli acidi diluiti: riduce a freddo il permanganato (²). Scaldato su calce sodata fornisce la stessa α-fenil-β-naftochinolina fondente a 188° che si ottiene dall'ac. α-fenil-β-nafto-cinconinico (³)

$C_{19}H_{13}N$ Calc. N : 5,49 ; Trov. N : 5,76

Anche di questo diidroderivato fu studiata l'azione sull'eliminazione dell'acido urico.

(¹) Ann. *249*, 130. Vedi più avanti perciò che si riferisce all'azione eliminatrice dell'ac. urico ed al nome commerciale (Diapurina) assegnato a questo acido.

(²) In una Nota a parte verrà riferito in modo speciale ciò che riguarda questo idroderivato ed i suoi prodotti di trasformazione.

(³) Ann., *249*, 133.

Acido α-(p)-dimetilaminofenil-(β)-naftochinolin-γ-carbonico. — Il precipitato che si ottiene quasi subito dal miscuglio della reazione, lavato successivamente con alcool bollente e freddo ed etere è già puro e fonde a 305° [1].

Acido α (o)-ossifenil-(β)-naftochinolin-γ-carbonico [2]. — Cristalli duri giallognoli fondenti a 226°.

Fu studiata inoltre l'azione sull'eliminazione dell'acido urico della *α-fenil-(β)-naftochinolina* e dell'*acido α-fenilcinconinico* (*atophan* del commercio): quest'ultimo a scopo comparativo.

Fra le sostanze sopracitate non abbiamo osservato alcun aumento d'acido urico con i seguenti acidi: α-(p)-metossifenil-γ-chinolincarbonico; α-(p)-dimetilaminofenil-γ-chinolincarbonico; ac. 6-amino-α-fenilchinolincarbonico.

Abbiamo avuto un aumento poco rilevante (dal 15 al 18 %) con l'acido α-(o)-ossifenil-(β)-naftocinconinico.

Aumento più rilevante (dal 18 al 27 %) abbiamo avuto con l'acido α-(p)-dimetilaminofenil-(β)-naftocinconinico; diidro-α-fenil-(β)-naftochinolin-carbonico e coll'α-fenil-(β)-naftochinolina.

Aumento rilevantissimo si ebbe con l'ac. 2-fenilchinolincarbonico (atophan) e, per quanto un po' minore, con l'acido *α-fenil-(β)-naftochinolincarbonico* (Diapurina) [3].

Fra le numerosissime esperienze eseguite anche con questa sostanza, riportiamo qui, per amore di brevità, soltanto la media dei risultati di alcune di esse.

gr. di diapurina somministrati	Quantità di orina	Quantità di ac. urico	*Osservazioni*
—	1251	gr. 0,66	Media di 8 determinazioni eseguite su individui normali, sottoposti a dieta mista costante.
1	1390	» 1,035	Id. id.
—	1268	» 0,56	Id. id.

Crediamo utile ricordare però come nei singoli casi ci possano essere nell'azione di questa sostanza, per ragioni di cui faremo cenno in un altro

(1) Berichte, *37*, 1743; dalle acque madri della reazione si separa una sostanza giallognola fondente a 275° e che ha tutti i caratteri di un acido: assai facilmente si tratta anche in questo caso di un idroderivato.

(2) Berichte, *27*, 2029.

(3) Questa sostanza, in seguito a numerosi e brillanti successi terapeutici in casi di uricemia, gotta conclamata ecc. ecc., viene posta in commercio dall'Istituto Neoterapico Italiano (Bologna) sotto il nome di *Diapurina*. La sostanza ***non porta mai l'intorbidamento nelle urine*** così deplorato da tanti autori a proposito dell'atophan ed è ***sempre tollerata perfettamente*** da tutti i malati.

lavoro, differenze individuali, ed anche differenze nello stesso individuo in epoche diverse, come già venne osservato da altri autori a proposito dell'*atophan*. Così noi colla *diapurina* abbiamo osservato come aumento minimo di ac. urico il 30,7 % come massimo il 94 %. Questo però negli individui normali. Negli uricemici gli aumenti furono anche assai maggiori (anche il 156 %) accompagnati a miglioramento notevolissimo dei sintomi obbiettivi e subbiettivi. Valga come esempio la seguente esperienza:

Giornate di esperienza	gr. di diapurina somministrati	Quantità di orina	Quantità di ac. urico	*Osservazioni*
I	—	970 ccm.	0,737	Si tratta di un gottoso sessantenne in preda ad un accesso che lo tiene immobilizzato a letto: le articolazioni delle mani e dei piedi sono gonfie e dolentissime.
II. . . .	1	1540 »	*1,87*	Gonfiezze e dolori leggermente diminuiti.
III. . . .	1	1325 »	*1,477*	Id. id. diminuiti.
IV. . . .	1	1940 »	*1,55*	Id. id. id.
V	1	1630 »	*1,64*	Notevolissima diminuizione dei sintomi obbiettivi e subbiettivi.
VI. . . .	—	2000 »	1,08	Id. id. id.
VII . . .	—	2000 »	0,72	Gonfiezze scomparse. — Si muove senza dolori.

Invece l'azione della *diapurina* è meno intensa, e continua assai meno a lungo se si esperimenta con individuo normale e tanto più se tenuto da alcuni giorni a dieta apurinica. Valga come esempio la seguente esperienza:

Giorni di esperienza	gr. di diapurina somministrata	Quantità di orina	gr. di ac. urico eliminato	N. delle basi puriniche	N. totale orinario	*Osservazioni*
I-II-III-IV .	—	—	—	—	—	Dieta apurinica
V	—	1430 ccm.	0,5514	0,04004	12,25	Id.
VI	—	1270 »	0,5214	0,04804	12,41	Id.
VII.	gr. 2 in un'ora	1450 »	*0,6577*	0,0444	12,38	Id.
VIII	gr. 2 »	1300 »	*0,6026*	0,0455	12,37	Id.
IX	gr. 1,50 »	1200 »	*0,4327*	0,0454	12,66	Id.
X.	—	1150 »	0 4445	0,045	12,68	Id.

L'azione della diapurina sull'eliminazione dell'ac. urico è, nella dieta apurinica, come si vede, assai meno intensa (aumento 26 %) che in individui

tenuti a dieta mista ed ancor meno che in individui uricemici: nella dieta apurinica appare ancora che l'azione della diapurina manca completamente al terzo giorno di somministrazione continuata. Questi fatti come pure la considerazione che la diapurina non porta mai alcun disturbo, e che per azione di essa non si modifica la quantità di acido fosforico orinario (esperienze non riportate in questa Nota per brevità) come pure che non si osservano modificazioni degne di nota nella quantità di azoto totale orinario, ci fanno escludere che la sostanza porti delle profondi modificazioni del ricambio materiale e che l'acido urico eliminato in più derivi dai nucleoproteidi delle cellule, o da ossidazione ad acido urico delle purine che normalmente si eliminano, giacchè la quantità di queste ultime non offre apprezzabili variazioni.

Riteniamo che il meccanismo di azione ammesso da Weintraud per l'*atophan* (1) debba in gran parte ammettersi anche per la diapurina, la quale faciliterebbe ed accelererebbe in modo assai notevole l'eliminazione dell'acido urico dall'organismo (teoria eliminativa o renale). Ma riteniamo ancora, e questo specialmente in base alle esperienze eseguite con dieta apurinica, che la diapurina determini una specie di mobilizzazione di residui di nucleine depositate negli organi (fegato) e faciliti l'ossidazione dei gruppi purinici di questi residui ad acido urico, che viene nel modo più rapido eliminato (2).

L'azione della diapurina è tanto maggiore quanto maggiore è, per così dire, il bisogno che essa agisca, quanto maggiore cioè è il contenuto in acido urico del sangue o delle articolazioni, o il deposito di residui nucleinici negli organi. Ma la sostanza non agisce assolutamente sul metabolismo cellulare ed è priva di tossicità, come noi abbiamo osservato.

Per quanto si riferisce poi all' influenza della costituzione delle sostanze studiate, sulla capacità di aumentare l'acido urico orinario, tenendo conto delle ricerche nostre e di Nicolaier e Dorn (loc. cit.) su derivati della chinolina e β-naftochinolina, possiamo dire: la presenza del fenile in posizione (α) è di capitale importanza. Infatti l'acido chinolincarbonico è assolutamente privo di ogni azione, come sono prive d'azione le sostanze in cui il fenile è sostituito dal metile. Ma non basta la semplice presenza del radicale fenile in posizione α in queste molecole perchè esse sieno attive: la presenza di un gruppo metossilico o aminico in posizione 6 neutralizza completamente l'azione; la presenza di un gruppo metilico in posizione 6 non esplica invece la stessa azione neutralizzante; il metossile che in posizione 6 rende la molecola inattiva, in posizione 8 non modifica almeno in modo sensibile l'azione eliminatrice. La presenza di due fenili in posizione 2 e 3 non modifica in modo sensibile l'azione intensa che si osserva con un fenile soltanto (in posizione 2).

(1) Weintraud, Therapeutische Monatshefte, XXVI (1912), 21.

(2) Vedi in proposito: Frank. Verhandlungen des 29 deutsch. Cong. f. inn Med. Wiesbaden, 1912; Frank und Przedborscki-Arch. f. exp. Path. und Pharm., 1912; Retzlaff, Zeitschrift f. exp. Path. u. Therap., 1913; Schittenhelm und Ullmann id. 1913 ecc. ecc.

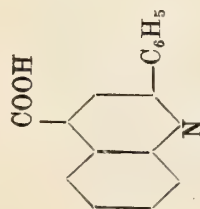
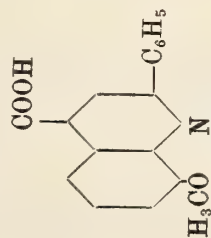
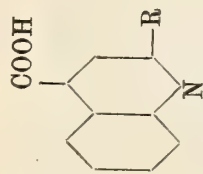
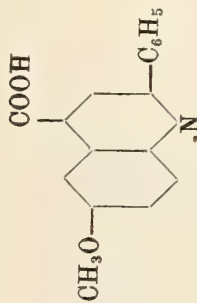
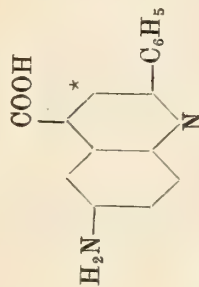
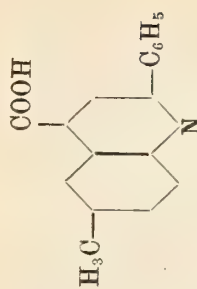
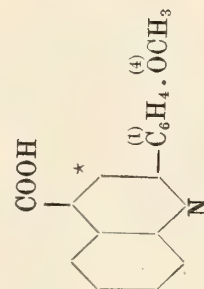
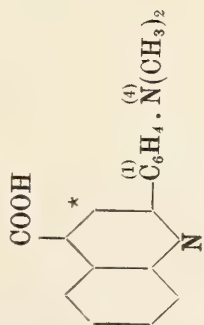
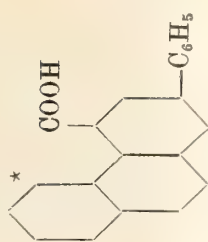
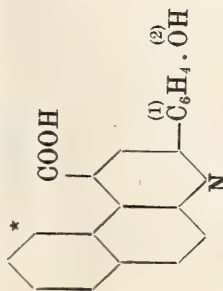
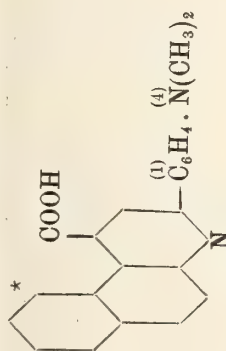
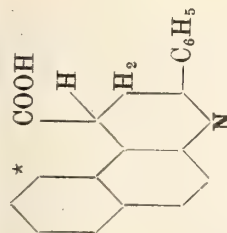
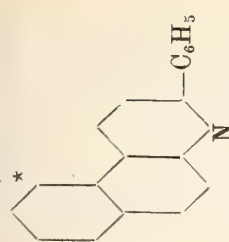
La sostituzione di un idrogeno del fenile con altri gruppi (—OH; —$N(CH_3)_2$; —OCH_3) toglie o diminuisce in modo sensibile l'azione fondamentale. È anzi interessante a notarsi, per quanto non facile a spiegarsi, che mentre la sostituzione di un idrogeno del radicale fenile col —$N(CH_3)_2$ nell'atophan toglie completamente l'azione, la stessa sostituzione nella diapurina la diminuisce, ma non la sopprime.

La sostituzione dell'idrogeno del fenile coll'idrossile (in posizione *orto*) diminuisce l'azione senza però toglierla del tutto [1].

Anche l'idrogenazione nel nucleo piridico produce soltanto indebolimento nell'azione.

Importanza per lo svolgersi dell'azione fondamentale presenta pure il carbossile in posizione γ, per quanto esso da solo (ossia senza il fenile in posizione α) non porti ad alcun aumento nell'eliminazione dell'acido urico, come pure non si ha alcun aumento per la presenza di due carbossili: la presenza del carbossile in γ serve a rinforzare l'azione fondamentale già posseduta dalla corrispondente base.

Riassumiamo i risultati da noi ottenuti con l'esposizione delle formule di struttura dei composti da noi e dai precedenti Autori studiate, accompagnate da un giudizio intorno alla loro azione fondamentale.

[1] Questo fatto ha un notevole interesse perchè ci permette di dedurre che l'atophan o la diapurina esplicano la loro azione fondamentale come tali e almeno in parte prima di subire modificazioni nell'organismo. E diciamo questo perchè secondo Skorzewski e Sohn (Wien. klin. Woch. *25*, 593-594) l'atophan si eliminerebbe come ossiatophan (ac. α(o)-ossifenil-cinconinico). Ora quest'acido (Nicolaier e Dorn) è assai meno attivo dell'atophan, come pure assai meno attivo della diapurina è l'acido α-(o)ossifenil(β)naftochinolin-γ-carbonico (ricerche nostre).

Chimica. — *I costituenti dell'essenza del « Crithmum M. ». Un nuovo terpene naturale* [1]. Nota II di L. Francesconi ed E. Sernagiotto, presentata dal Corrispondente A. Balbiano.

Lo studio dell'essenza del *Crithmum* di Sardegna, si intraprese per la notevole differenza delle sue costanti da quelle della essenza della Charente inf. [2].

Parte meno volatile dell'essenza. — La parte meno volatile dell'essenza proveniva dalle foglie. Si doveva riconoscervi il Dillapiolo o Apiolo della essenza di *Anethum*, dal Délépine identificato nella sua essenza.

Si sottopose dapprima a congelamento da sola, poi diluita con alcool: con che cristallizzò una sostanza bianca, di cui appresso. La parte liquida, distillata ad $H = 20$ mm. bolle, quasi totalmente, fra 194°-197°, e dà, alla analisi:

Sost. gr. 0,4502; CO^2 = gr. 1,0758; H^2O gr. 0,2484.
Trovato C % 65,04; H % 6,13.
Calcolato per $C^{12}H^{14}O^4$: C % = 64,86; H % = 6,30.

Per azione del bromo, nel modo indicato da Ciamician e Silber si ottiene un tetrabromuro che fonde a 115°; quindi trattasi del Dillapiolo, il di cui studio fu già compiuto dai suddetti autori.

Parte volatile dell'essenza. — Ne abbiamo rifatto lo studio dei costituenti per renderci ragione delle differenze dei caratteri fisici.

Facciamo dapprima alcune considerazioni sulla loro natura.

L'indice di rifrazione molecolare, data la presenza di solo piccole quantità di alcooli e di eteri, indica che essa è solo costituita da terpeni a due doppî legami, tipo limonene, fellandrene e terpinene; ciò è in accordo coll'elevato punto di ebullizione delle prime frazioni, sempre superiore a 170°, il che nell'insieme esclude la presenza del pinene, del canfene e del sabinene, cioè dei terpeni biciclici.

Il potere rotatorio, nelle diverse frazioni, tende ad un massimo che non supera + 16° e ad un minimo di 0° e non diventa mai negativo: cioè, dei due terpeni che la compongono, l'uno è otticamente attivo ma di piccolo

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari.
[2] Accad. Lincei, vol. XXII, fasc. 4°, 1° sem. 1913, pag. 231.

potere rotatorio (come ad es. il β-fellandrene), e l'altro inattivo che potrebbe essere il dipentene; perchè il p. eb. delle prime frazioni coincide con quello del β-fellandrene, e quello delle ultime coincide col p. eb., non costante, del dipentene.

Queste considerazioni ci guidarono nello studio dell'essenza. Esso fu fatto principalmente su quella delle foglie che ci diedero il materiale più abbondante. Venne iniziato coll'azione del cloruro di nitrosile comparativamente col metodo di Wallach per il limonene (nitrito di etile ed acido cloridrico acquoso nella soluzione acetica del terpene) e col metodo da noi applicato per il nitrosocloruro del fellandrene (nitrito di etile ed acido cloridrico alcoolico sulla soluzione alcoolica del terpene) [1]. Si agì dapprima sulle frazioni A e B contenenti i prodotti più volatili della prima e seconda frazione primitiva dell'essenza delle foglie. Di esse riportiamo le costanti:

	P. eb.	Ps	Nd	α.d
A	174°	0,8452	1,4722	+ 15°,92
B	176	0,8455	1,4730	+ 15,02
C	177	0,8467	1,4739	+ 12,20
D sino a	183	0,8476	1,4758	+ 7,72

L'azione del cloruro di nitrosile in soluzione acetica non dà luogo ad alcun prodotto cristallino; dà invece un liquido bruno che distillato, in corrente di vapore, lascia passare un olio giallognolo, dal caratteristico odore dell'aldeide diidrocuminica, come per l'essenza del *Bupleurum fr.*, in seguito a simile trattamento. Invece, col metodo della soluzione alcoolica si ottiene un nitroso-cloruro cristallino, bianco, poco stabile, decomponentesi rapidamente con tutti i fenomeni che accompagnano la decomposizione del nitrosocloruro del β-fellandrene. Difatti ne ottenemmo, per azione dell'acido acetico diluito a caldo la Δ 1-5 diidrocuminaldeide identificabile, dopo averla purificata attraverso al suo composto bisolfitico, col semicarbazone fototropico, fus. 198°-199°, ed il cui punto di fusione si mantenne costante, mescolan-

[1] Questo metodo è indicato per identificare il β-fellandrene nella essenza anche quando esiste in piccola quantità, e si disponga di poco materiale. Nell'eseguire i primi saggi nell'essenza di Seseli Bocconi si riconobbe la presenza del β-fellandrene operando su cmc. 0,5 di essenza; mentre con l'altro metodo del nitrito occorrono almeno 5 cmc. di essenza. Inoltre esso è specifico per il β fellandrene, perchè nessun altro terpene può dare la Δ 1-5 diidrocuminaldeide. E dato che questa si può separare mediante il suo composto bisolfitico, è sempre possibile riconoscerla in mezzo a un miscuglio di prodotti di decomposizione di varî nitrosocloruri. Però è bene di tentare comparativamente anche il nitrosocloruro col metodo di Wallach, dal quale si potrà ottenere quello del terpene che accompagna il β-fellandrene e che così può facilmente essere riconosciuto.

dolo con quello dell'aldeide diidrocuminica proveniente dall'essenza del *Bupl. fr.* Ciò dimostra la presenza del β-fellandrene nell'essenza di *Crithmum maritimum* di Cagliari.

Il β-fellandrene diminuisce però notevolmente nelle frazioni successive; per ritrovarlo, si deve accuratamente frazionare nel vuoto a bassa pressione per impedire che si polimerizzi, e ricercarlo nelle nuove prime frazioni.

Nelle frazioni il cui potere rotatorio è prossimo a 0° non lo si ritrova più.

Nelle frazioni successive, mentre va diminuendo il nitrosocloruro del β-fellandrene, va apparendo un nuovo nitrosocloruro, il quale si ottiene invece facilmente col metodo del Wallach. Oltrechè nelle frazioni sopraindicate C e D, questo nitrosocloruro appare specialmente in altre frazioni ultime; ad esempio la quarta e la quinta dell'essenza integrale di cui riportiamo le costanti:

(H = 30 mm.)	P. eb.	Ps	Nd	α.d
IV	113°	0,8427	1,4712	+ 8°,74
V	115	0,8464	1,4716	+ 5,28

Il nitrosocloruro si forma in quantità discretamente rilevante.

Gr. 20 della ultima frazione ne diedero gr. 5.

In minor quantità si ottenne dalle altre frazioni.

Il prodotto è bellissimo, microcristallino, simile a tutti i nitrosocloruri degli altri terpeni. Lavato con alcool e con acqua leggermente alcalina, e poscia con alcool ed acqua, dopo essicamento, è stabilissimo. Si ricristallizza con facilità dal cloroformio per aggiunta di alcool, e dall'etere per svaporamento od aggiunta di alcool metilico.

Per la scissione di questo nitrosocloruro in due isomeri α e β, se ne pongono a digerire per alcuni minuti gr. 5 con gr. 15 di cloroformio. La porzione che si scioglie, si precipita dalla soluzione per aggiunta di alcool metilico. Raccolta, seccata ed accuratamente polverizzata, si fa digerire con tre volte il suo peso di etere assoluto, per un quarto d'ora, indi dalla soluzione filtrata, per evaporazione di quasi tutto l'etere o per aggiunta di un poco di alcool metilico, si ha l'α-nitrosocloruro in lamine cristalline che fondono dapprima a 93°-94° e che, ricristallizzate dal cloroformio, fondono poi a 101°-102°. La parte non sciolta dal cloroformio, ossia il β-nitrosocloruro, viene sciolta in molto cloroformio e riprecipitata con alcool metilico; poi messa a digerire per una mezza ora con tre volte il suo peso di etere secco. La parte non ulteriormente sciolta ricristallizza dal cloroformio ed alcool metilico in laminette quadrate, di notevoli dimensioni (3 mm. di lato), trasparenti, bellissime, fondenti a 103°-104°. Il nitrosocloruro integrale ed entrambe

le due forme stereoisomere sono *inattive otticamente*. Il β-nitrosocloruro, analizzato, dà:

Sost. gr. 0,2215; CO^2 gr. 0,5455; H^2O gr. 0,1855
Sost. gr. 0,1808; Cl gr. 0,03190.
Trovato C % 59,19; H % 8,19; Cl % 17,64.
Calcolato per $C^{10}H^{16}ONCl$: C % 59,52; H % 7,93; Cl % 17,59.

Il nitrosocloruro corrisponde quindi ad un terpene.

Questi risultati avrebbero potuto indicare, per l'accordo con quelli del Délépine, sull'essenza del *Crithmum* francese, la presenza del dipentene anche nella nostra essenza: *sennonchè, alcuni dei caratteri apparenti del nitrosocloruro non ci parvero coincidere con quelli del dipentene*. Le prove ulteriori lo confermarono. Infatti:

1.° Il composto caratteristico del dipendente è un tetrabromuro solido, cristallino, fondente a 124°-125°, che si ottiene nelle condizioni di quello del limonene (1). Questo composto non si ottiene dalla nostra essenza. L'operazione fu eseguita su 10 cmc. della IV e su 10 della V sciolti in alcool (40 cmc.) ed in etere (40 cmc.), aggiungendo a poco a poco 7 cmc. di bromo. Dalle soluzioni, che colle ultime goccie si colorano in rosso arancione si separano, per svaporamento parziale, degli olii gialli cedrini che non cristallizzano lasciati neppure dopo alcuni mesi, nè per trattamento con diversi solventi.

2.° Il nitrosocloruro, come quello del dipentene (2), reagisce facilmente colla piperidina in soluzione metilica, con leggero riscaldamento. Si ottiene, per raffreddamento della massa e per aggiunta di qualche goccia di acqua, la nitrolpiperide in bei cristalli, duri, lucenti, che, cristallizzata dall'alcool, fonde a 133°-134° ed il di cui punto di fusione per successiva purificazione sale fino a 138°, *e non oltre*. Essa si ottiene per soluzione e cristallizzazione frazionata dall'etere di petrolio in cui ne rimane sciolta solo una piccola quantità che si altera e fonde irregolarmente. Allo stesso risultato si perviene .partendo dal solo β-nitroso cloruro, che dà una nitrolpiperide che fonde a 134°, e poi, per trattamento con etere di petrolio, a 138°, ma non oltre. I punti di fusione delle piperidi e la loro apparenza cristallina in confronto con quelle del dipentene, da noi preparato dal terpineol con bisolfato di potassa, già le differenzia notevolmente in modo da rafforzare il dubbio della presenza di questo nell'essenza da noi studiata.

3.° Il prodotto di reazione colla benzilammina, ottenuto in condizioni in cui si agisce per il dipentene, fonde a 103°-104°, dopo varie cristalliz-

(1) Ann. CCXXXVII, pag. 227.
(2) Ann. CCLII, pag. 113.

zazioni dall'alcool, per eliminare la forma più solubile. Il composto analogo del dipentene fonde a 110°.

4.° Un'altro fatto differenzia notevolmente il nostro terpene dal dipentene. Decomponendone il nitroscloruro con KOH alcoolica, e distillando poscia in corrente di vapore, si ottiene come residuo una sostanza bianca microcristallina senza cloro, con azoto, e che, riscaldata con acido cloridrico, non riduce il liquido di Fehling.

Essa è solubile in etere ed in alcool e fonde a 131°; è solubile negli acidi concentrati. La carvossima inattiva che si origina in dette condizioni dal dipentene, e che fu da noi preparata operando nelle *identiche condizioni*, fonde a 93°. Inoltre, decomponendo il nitrosocloruro di questo terpene in condizioni un po' diverse, si ottiene una sostanza gialla, ben cristallizzata, stabilissima, fondente a 53°-54° che non si è mai ottenuta dal dipentene.

Anch'essa è insolubile, come l'altra, negli alcali; contiene azoto. Non si è mai ottenuto il carvone che invece si origina nella decomposizione del nitrosocloruro del dipentene ed è così facile a riconoscersi.

Tutti i derivati su descritti furono da noi riottenuti dall'essenza estratta nel 1912, con *caratteri identici.*

Inoltre abbiamo ottenuto dalle frazioni p. eb. 178°-179° un *nitrosito* in minuti cristallini, fondenti a 89°-90° (operando secondo Wallach, Ann. XXXL, pag. 171): Gr. 3 di essenza si sciolgono in cc. 3 di etere di petrolio; indi si aggiunge una soluzione di gr. 3 di nitrito sodico in cc. 10 di acqua; poi goccia a goccia gr. 2,1 di acido acetico glaciale. Il tutto si lascia a freddo per un paio di giorni, dopo di che si ha il nitrosito cristallizzato. Ottenemmo anche, dalla stessa frazione, il *nitrosato* cristallino, p. fus. 104°-105°, ope rando nelle condizioni per avere quello del dipentene (Wallach, Ann., vol. CCXLV, pag. 270): A gr. 5 di terpene con gr. 4 di nitrito di amile e cmc. 2 di acido acetico, raffreddando fortemente, si aggiungono gr. 3,5 di HNO_3 (ps. I, 395).

Dopo qualche tempo si porta tutto in soluzione con alcool, vi si aggiunge qualche goccia di acqua sino a leggero intorbidamento, e si lascia a freddo per molte ore.

Finalmente, dal terpene abbiamo ottenuto un *dicloridrato identico a quello del terpinene*, operando così: cmc. 20 di terpene si sciolgono in 10 di acido acetico e si sottopongono ad una rapida corrente di acido cloridrico gassoso, sino a saturazione completa. Versando poi la massa in acqua si ottiene un dicloridrato cristallino, che per successive cristallizzazioni dall'alcool raggiunge il punto di fusione 52°. La resa è ottima.

Di questo si osserva il punto di fusione mescolandolo col dicloridrato del dipentene e di terpinene, e si ha il seguente risultato:

TERPENI	Terpinene	Dipentene	Terpene del Crithmum	Dipentene e terpinene	Dipentene e Terpene Crithmum	Terpinene e Terpene Crithmum
Punto fusione dei dicloridrati e dei loro miscugli	52°	49°	52°	23°	23°	52°

Riassumendo, mettiamo qui in uno specchietto i punti di fusione che differenziano i derivati del Crithmum di Sardegna da quello francese e dal dipentene.

	Nitrosocloruro		Piperide		Benzil. ammina	Nitrosato	Ossima	Dicloridrato	Tetrabromuro
	α	β	α	β					
Dipentene.	78°-104°	—	154°	152°	110°	84°	92°	49°	104°
Terp. Crithm. . . .	101°-2°	104°	138°	138°	104°	104°	131°	52°	oleoso
Terp. franc.	integr.	105°	integr.	152°	105°	?	?	49°	?

Come vedesi, il terpene del Crithmum di Sardegna è diverso dal terpene che trovasi nel Crithmum francese, e, quindi, dal dipentene. Ad esso diamo il nome di *Critmene*, e ne dimostremo la formola nella Nota successiva.

Ricercammo inoltre nell'essenza del Crithmun di Sardegna il *paracimene* segnalato dal Délépine, operando sulla frazione 3ª delle foglie e trattandola come per ottenere l'eritrite del dipentene (ossidazione con $KMnO_4$).

Si ottiene come residuo inalterato un olio dal p. eb. 175°; Nd = I, 4875: ossia coi caratteri del P-cimene.

Fra i prodotti dell'ossidazione, non si rinvenne, invece, l'eritrite del dipentene.

Come già si disse, fra i componenti dell'essenza vi è una sostanza bianca, cristallizzante in laminette, che si separa, per congelamento o per diluizione con alcool, dalla parte più fissa dell'essenza. Ricristallizzata dall'alcool, fonde a 63°, e le proprietà fisiche e la composizione la dimostrano una paraffina.

Riassumendo, dal confronto dei costituenti principali delle due essenze, come da quanto segue:

Essenza Francese	Essenza di Cagliari
d-pinene	d-fellandrene
dipentene	critmene
paracimene	paracimene
dillapiolo	dillapiolo
timato di metile	—
—	paraffina

risulta fra di esse una notevole differenza. L'unico costituente importante comune alle due essenze è il dillapiolo. Il d-pinene trovato dal Délépine è sostitutito nella nostra dal β-fellandrene; ed il dipentene è sostitutito dal critmene.

Chimica. — *Sulle soluzioni citrofosfatiche. III. Il sistema acido citrico, acido fosforico, idrato sodico e acqua.* Nota di M. Pratolongo, presentata dal Socio A. Menozzi.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

MEMORIE
DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

Cotronei G. *L'apparato digerente degli Anfibi nelle sue azioni morfogenetiche. — Ricerche sull'accrescimento larvale e post-larvale.* Pres. dal Socio B. Grassi.

RELAZIONI DI COMMISSIONI

La Classe approva, salvo le consuete riserve, la inserzione negli Atti dell'Accademia delle seguenti Memorie, sulla proposta delle sottonotate Commissioni esaminatrici:

Viola, rel., e Strüver. Relazione sulla Memoria del dott. F. Ranfaldi intitolata: *Sulla titanite di Val Giulf e minerali che l'accompagnano.*

Emery, rel., e Grassi. Relazione sulla Memoria del dott. F. Cavazza avente per titolo: *Studio intorno alle variabilità dello Sciurus vulgaris in Italia.*

Cuboni, rel., e Menozzi. Relazione sulla Memoria del prof. C. Lumia intitolata: *Le concimazioni e i microbi del terreno.*

PERSONALE ACCADEMICO

Il Socio Pizzetti legge la seguente Commemorazione del Socio straniero G. H. Darwin.

Molti di voi ricordano la nobile figura di sir Giorgio Howard Darwin, per averla incontrata, o in queste sale, nelle adunanze del Congresso Matematico del 1908, o a Padova in occasione delle feste centenarie di Galileo, o recentemente al Congresso Matematico di Cambridge che il nostro compianto Consocio attivamente presiedette quantunque già afflitto da mortale malattia. A chi lo ha conosciuto di persona Egli apparve uomo dotato di non comune energia, di spirito pratico e deciso, di intelligenza chiara ed operosa; qualità tutte che resero preziosa l'opera di Lui e nel campo strettamente scientifico e fuori.

Non si poteva, naturalmente, vedere Giorgio Darwin o ricordare il nome di Lui senza che la mente ricorresse al grande Suo genitore il cui nome ha di tanto superati i limiti della notorietà scientifica. Sarebbe vano tentativo quello di ricercare quale e quanta parte dell'ingegno e dell'insegnamento paterno sia discesa nel figlio e vi abbia fruttificato. I biografi di Carlo Darwin ci dicono quanto intima e continua fosse la relazione d'affetto nella famiglia di Lui, e quanto Egli traesse, anche dai fatti della vita di ogni giorno, argomento a meditazione scientifica. È lecito quindi arguire come a plasmare l'organismo intellettuale dei figli abbia contribuito l'esempio e la parola del grande biologo. Nel Nostro, in particolare, chiara eredità paterna fu quella speciale tendenza per la quale Egli, vuoi nello studio degli effetti delle maree nei pianeti, vuoi in quello delle orbite periodiche e delle figure di equilibrio, ebbe per costante mira lo studio della evoluzione nel campo della cosmogonia. Il Nostro ebbe, di fronte al biologo, il vantaggio e lo svantaggio insieme di trovarsi davanti a problemi suscettibili di trattazione matematica. Del vantaggio è superfluo dire; quanto al difetto, esso appare manifesto a chiunque conosca la tormentosa ritrosìa colla quale la matematica si adatta ai problemi, anche più semplici, della meccanica cosmogonica, e a chiunque rifletta come grandissime sieno le fonti di errori e di illusioni in questi adattamenti nei quali i postulati fisici sono oltremodo incerti e dove i fenomeni da studiare procedono spesso probabilmente per movimento discontinuo e, per così dire, esplosivo.

Giorgio Howard Darwin compieva la sua carriera mortale a Cambridge il 7 dicembre 1912, non molto grave d'anni, essendo Egli nato il 9 luglio 1845

(a Down, Kent), ma ricco di meritata forma e di onori. Primo forse fra tutti quello di vedere, sè vivente, pubblicata la collezione delle Sue memorie dalla Stamperia Universitaria di Cambridge. A questa edizione, compiuta nel maggio 1911, Egli stesso sovraintese corredando di opportuni proemii ciascuno dei 4 volumi. Essa è, naturalmente, preziosa e facilita grandemente l' impresa di chi voglia descrivere o sintetizzare l'opera scientifica del Darwin. Meno facile è, invece, farsi un'idea precisa del quanto in questa opera vi sia di propriamente originale, non dico per la esecuzione ma per il concepimento, giacchè i più importanti lavori del Nostro sentono l'influsso ispiratore di lord Kelvin del quale Egli fu il miglior interprete, seguace e continuatore. La gratitudine e la venerazione pel grande Maestro furono ripetutamente espresse dal Darwin. Nella prefazione al I volume delle *Collected Papers*, Egli dichiara: « Dal principio della mia carriera scientifica ebbi la fortuna di stringere intima relazione personale con lord Kelvin. Le mie molte visite a Glasgow e a Largs mi hanno abituato a vedere in lui il mio maestro, ed io non ho parole per esprimere quanto io debba alla sua amicizia e alla sua ispirazione ». E nella prefazione al 2°: « Se qualche volta io dissento in alcuna opinione da lord Kelvin, io non di meno lo considero come uno dei più grandi fra coloro che hanno tentato di spiegare il mistero della storia dell' Universo ». E finalmente nella prefazione al 3°: « i due primi volumi di questa Raccolta possono considerarsi come il risultato scientifico delle conversazioni avute nel 1877 con lord Kelvin ».

Sono, in particolare, diretta emanazione della mente di lord Kelvin i lavori del Nostro raccolti nel I volume delle *Collected Papers* e riguardanti le *maree* propriamente dette. Qui, non solo la paziente discussione analitica, ma ancora lo spirito chiaro e pratico di G. Darwin si manifestò per ridurre il concetto dell'*analisi armonica della marea* ad uno sviluppo pratico di immediata applicazione. Come il matematico determina ogni termine di una *serie di Fourier* con una opportuna integrazione che serve, direi quasi, come reattivo per mettere in evidenza quel termine separandolo da tutti gli altri, così l'osservatore che ha da studiare un fenomeno periodico, qual'è la marea, fenomeno complicatissimo pel sovrapporsi di tante parziali azioni periodiche, determina separatamente l'effetto di una di queste col far la media di un gran numero di osservazioni prese ad opportuno intervallo di tempo. Così per esempio il coefficiente dell'onda principale lunare semidiurna si determina in base ad un sistema di osservazioni fatte ad intervalli di $12^h\ 25^m$ tempo medio. Queste osservazioni sono bensì affette anche dalle rimanenti influenze periodiche, ma in momenti sempre differenti di fase, sicchè l'azione di queste scompare nella media, restando solo l'effetto della ricercata onda semidiurna.

Dell'analisi armonica della marea lord Kelvin aveva già trattato in parecchi volumi dei *Reports* della Associazione britannica pel progresso delle

scienze. Le quattro principali memorie del Nostro, pubblicate dal 1883 al 1891 [1], oltrechè una completa esposizione minuta e in parte originale della teoria statica della marea, contengono i metodi, i dati numerici e le norme pratiche per la determinazione delle costanti e per la predizione delle maree. Sono i risultati dell'opera di una Commissione incaricata dello studio di questo problema e formata da Adams e da G. Darwin, nell'opera della quale pressochè tutto il merito appartiene al Nostro.

Questo per la parte pratica. Per la parte teorica ricordiamo come il Darwin [2] abbia combattuto l'idea di Laplace che alle maree di lungo periodo siano applicabili con sufficiente precisione i risultati della teoria statica, e come poi, in seguito alle osservazioni di lord Rayleigh (1903), abbia, per dir così ritirate le sue obbiezioni [3].

E ricorderemo pure l'articolo « The tides » [4] scritto per la *Enciclopedia Britannica* nel 1906, nel quale è svolta la teoria di Hough della marea considerata come fenomeno dinamico; nonchè il capitolo « Sui movimenti della idrosfera [5] » scritto per la *Encycl. d. Math. Wisenschaften* del Teubner. Nè si può lasciare quest'argomento senza far menzione della bellissima opera, di carattere divulgativo, *Le maree e i fenomeni affini* (1897), che ebbe due edizioni in Inghilterra e molte traduzioni, fra le quali una anche in italiano. In quest'opera con singolare chiarezza sono descritte le principali leggi del movimento periodico delle piccole e delle grandi masse acquee, nonchè i metodi dell'analisi armonica, e sono trattati i rapporti fra questi fenomeni e talune questioni cosmogoniche.

Ricordiamo finalmente il lavoro (1883), inserito nella 2ª edizione della *Natural philosophy* di Thomson e Tait, sulla riduzione che l'altezza della marea subisce per effetto della deformazione della parte solida del globo. Questo argomento si attacca direttamente alla seconda categoria di lavori che passiamo ad esaminare, i quali costituiscono forse la più notevole e più caratteristica parte del Nostro.

Questa seconda categoria riguarda le maree della parte solida di un pianeta, o, come brevemente diremo, le maree solide e l'effetto di queste sul moto di rivoluzione e di rotazione del pianeta stesso. A tali argomenti sono dedicate le Memorie contenute nel volume II delle *Collected Papers* e, meno direttamente, le due ultime del I volume. Più importanti di tutte, quelle sulle maree solide di uno sferoide viscoso o semielastico [6], sulla precessione

[1] *Collected Papers*, volume I, Memorie 1ª, 2ª, 3ª, 5ª.
[2] Volume I, Memoria 11ª, (1886).
[3] Atti del Congresso Internazionale dei Matematici a Roma, 1908, pag. 7.
[4] Volume I, Memoria 10ª.
[5] Volume IV, Memoria 4ª.
[6] Volume II, Memoria 1ª, (1879).

di uno sferoide viscoso e sulla storia remota della terra ([1]), e sulle variazioni secolari dell'orbita di un satellite che gira attorno ad un pianeta deformato dalla marea ([2]).

È nota la prima origine di queste ricerche. Le teorie di Adams (1853) e di Delaunay (1859) sulla accelerazione secolare del movimento medio della Luna, dovuta alla variazione secolare della eccentricità dell'ecclittica terrestre, sostituendosi alle antecedenti difettose teorie di Laplace e di altri, aveano posto in evidenza come l'accelerazione *calcolata* sia notevolmente inferiore a quella *effettiva* il cui valore si deduce dai dati relativi agli antichi eclissi di sole. Delaunay nel 1866 suggerì, a spiegare questa contraddizione, l'ipotesi di un ritardo secolare nel moto diurno di rotazione della Terra, ritardo dovuto all'attrito delle maree oceaniche. Se il movimento del nostro orologio campione (la Terra) si va rallentando, un moto uniforme ci parrà accelerato, e in un moto accelerato l'accelerazione si giudicherà maggiore della vera.

G. H. Darwin, piuttosto che le maree oceaniche, ebbe di mira le maree solide del globo la cui rigidezza non può naturalmente supporsi infinitamente grande. Le principali questioni prese in esame nelle citate Memorie sono: 1°, quale relazione vi sia fra il grado di viscosità di un pianeta, la altezza della marea e la fase di questa? 2°, quale riduzione subisca l'altezza apparente della marea oceanica per effetto della deformazione del nucleo? (secondo i calcoli del Nostro, essa dovrebbe ridursi quasi a zero, anche quando la rigidezza del nucleo fosse pari a quella della pece alla temperatura c^a^. 0°., per modo che « non vi può essere nell'interno della Terra una porzione notevole, lo stato della quale assomigli neppur da lontano al fluido); 3°, come si modificano questi risultati nel caso della elasticità imperfetta, intendendo con questa locuzione l'ipotesi che la forza necessaria per mantenere una deformazione elastica diminuisca in ragione geometrica col tempo? 4°, come sono modificate la precessione equinoziale, la obliquità dell'ecclittica, la velocità angolare della rotazione diurna terrestre per il fatto che la Terra, considerata come sferoide viscoso, va soggetta alle maree lunari? 5°, qual'è l'azione combinata del Sole e della Luna, vale a dire l'effetto della attrazione del Sole sulle protuberanze prodotte nel nostro globo dalle maree lunari, e, reciprocamente, della Luna su quelle di origine solare? 6°, qual'è, alla sua volta, l'effetto delle maree terrestri sul corpo perturbante, la Luna, e specialmente sulla durata della rivoluzione mensile, sulla eccentricità e sulla inclinazione del moto orbitale?

([1]) Volume II, Memoria 3ª, (1879).
([2]) Volume II, Memoria 6ª, (1880).

I risultati dei calcoli del Nostro difficilmente possono riassumersi qui, salvo per quel che riguarda la rotazione terrestre per la quale vale la pena di ricordare schematicamente le classiche conclusioni della teoria. Si consideri, per semplicità, l'orbita della Luna come circolare e il piano di questa come normale all'asse della rotazione diurna della Terra. Vi ha un elemento che nella evoluzione può ritenersi costante, con sufficiente approssimazione, ed è la somma della quantità di moto areale nella rotazione della Terra attorno al proprio asse e di quella nei moti orbitali della Luna e della Terra attorno al comune centro di massa. Per ogni valore della distanza Terra-Luna questa somma costante si ripartisce in diverso modo nelle due ora dette porzioni, mentre d'altra parte l'energia totale (cinetica + potenziale) del sistema varia al variare della detta distanza. Ora una certa equazione di 4º grado, avente due radici reali, ci fornisce due valori della distanza Terra-Luna, pei quali la detta energia risulta massima e minima rispettimente. E, cosa curiosa, per entrambi questi valori, che diremo *critici*, risultano uguali la velocità angolare diurna della Terra e quella del moto orbitale, o, per dirla all'ingrosso, la Terra rivolge costantemente la stessa faccia alla Luna. Il primo dei due casi critici (energia massima) corrisponde ad una distanza piccolissima, quasi ad un contatto della Luna colla Terra; l'altro (energia minima) ad una distanza più di una volta e mezzo della attuale. Quale è ora l'effetto dell'attrito delle maree? Una diminuzione di energia, naturalmente, per modo che se, come attualmente si verifica, il valore della distanza Terra-Luna è compreso fra i due detti casi critici, la Luna deve allontanarsi dalla Terra, tendendo lentamente allo stato di minima energia, quello in cui la durata comune del giorno e del mese sarà di circa 55 $^1/_2$ giorni medii attuali. Questo per l'avvenire. E pel passato? G. Darwin ritiene che il primo dei casi critici ricordati conforti l'ipotesi sull'origine della Luna considerata come corpo staccato dalla Terra. Appena avvenuto il distacco, per un fenomeno probabilmente subitaneo e violento, le due velocità, rotatoria della Terra e orbitale della Luna, doveano essere presso a poco uguali: ci trovavamo quindi in prossimità del 1° caso critico, ma con una distanza Terra-Luna un po' maggiore di quella cui corrisponde la massima energia, chè altrimenti la Luna, per effetto della successiva diminuzione di energia, sarebbe ricaduta sulla Terra, mentre invece questa diminuzione ha contribuito e contribuisce ad allontanarla sempre di più.

Alla teoria di Darwin si è obbiettato che la evoluzione del sistema Terra-Luna, dal supposto primitivo stato critico della energia massima fino allo stato attuale, avrebbe richiesto un tempo di gran lunga maggiore di quello che la teoria di Lord Kelvin, in base ai dati dell'attuale temperatura interna del Globo (considerato come una sfera che si va raffreddando in base alle ordinarie leggi termiche) attribuisce alla età della Terra. Ma il Nostro

risponde a quella obbiezione (1) osservando come le recenti scoperte chimiche sulla radioattività e sulla energia interna degli atomi tolgano ogni valore al calcolo ora citato, rendendo ragionevole l'ammettere fonti di energia termica le quali mantengano elevata la temperatura nell' interno della Terra per un tempo senza paragone più grande di quello previsto da Lord Kelvin.

Cogli argomenti ora presi in esame si connettono le due ultime Memorie (1881 e 1882) del volume I delle *Collected Papers*. La prima delle quali, fatta in collaborazione col fratello Orazio (2), tratta di un istrumento e delle relative esperienze destinate ad indicare la piccola alterazione periodica che la direzione della gravità subisce per effetto della Luna. Si tratta di un grosso pendolo alla estremità inferiore del quale è attaccato, mediante un sottile filo, uno specchietto; questo, mediante altro filo parallelo e vicinissimo al primo, è pure connesso con un supporto fisso. Se il piano dei due fili è nella direzione, poniamo, est-ovest, un piccolo spostamento del pendolo nella direzione sud-nord, dà luogo ad una rotazione dello specchietto, che può essere messo in evidenza col solito metodo di riflessione usato nella fisica. Per quanto la immersione dell'apparecchio in un liquido atto a spegnere le piccole vibrazioni comunicate dal suolo, eliminasse opportunamente varie cause di errore e permettesse di osservare regolari movimenti nello specchio, pur tuttavia gli Autori non ottennero risultati soddisfacenti, poichè non poterono liberarsi dall'effetto della radiazione solare che mascherava completamente il fenomeno. E non varrebbe forse la pena di ricordare quell'ingegnoso esperimento, se i bei risultati ottenuti di recente da Hecker a Potsdam col pendolo orizzontale di Rebeur-Paschwitz, nel senso appunto di porre in evidenza l' influsso del Sole e della Luna sulla verticale, non dessero a quel tentativo un valore storico, e ai fratelli Darwin un vero merito di precursori in un genere di ricerche che è divenuto, ai nostri giorni, oltremodo interessante e fecondo (3).

(1) Prefazione al volume I delle C. P. (1908).

(2) Al quale G. Darwin attribuisce quasi tutto il merito del lavoro.

(3) Il Nostro esaminò con vera compiacenza, in una comunicazione fatta in queste Sale, nella Sezione III del Congresso matematico internazionale del 1908, i dati delle osservazioni di Hecker, nonchè i risultati dedotti da Schweydar dalle medie di 195 anni di osservazioni di maree a lungo periodo in varii porti del mondo. Da queste ultime si deduce, pel coefficiente di riduzione della marea dovuto alla deformazione della parte solida del Globo, un valore fra 0,60 e 0,62, il che equivale ad attribuire a questa parte solida un grado di rigidità un po' minore di quella dell'acciaio. Invece dalle misure di Hecker, col pendolo orizzontale, l'analogo coefficiente risulta, *in media*, uguale a *due terzi*, ossia la rigidità circa quella dell'acciaio. Ma, fatto notevole, e che il Darwin poneva in evidenza con oppurtuni diagrammi, la rigidità nel senso est-ovest appare molto maggiore che nel senso nord-sud, fatto del quale Egli, benchè con molto riserbo, attribuisce la ragione alla configurazione del continente europeo.

L'altra delle accennate Memorie è un lavoro di estesa ricerca storica sulle perturbazioni lunari della gravità terrestre. Non è molto conclusivo, come l'Autore stesso confessa, ma è ricco di utili notizie, e per un italiano è di soddisfazione il vedervi diffusamente parlato delle ricerche sismologiche di M. S. De Rossi, di Bertelli, di Grablovitz, di Palmieri e di altri, fino allora pochissimo note all'estero.

Si connette pure agli argomenti ora trattati la prima delle Memorie che figurano del volume III della C. P. (1), e che è forse uno dei più conosciuti fra i lavori del Nostro: « Sulla influenza dei cangiamenti geologici sulla posizione dell'asse terrestre ». Partendo dalle consuete formule atte a studiare il moto, attorno al proprio centro di massa, di un corpo lentamente deformabile, e trascurando le accelerazioni corrispondenti ai movimenti di deformazione, Egli stabilisce innanzi tutto che l'obliquità dell'Ecclittica deve esser rimasta sensibilmente inalterata dalle mutazioni geologiche (una variazione di 1 : 2200 di secondo d'arco sarebbe, al massimo, conseguenza del periodo glaciale) e che l'asse di rotazione deve essere rimasto pressochè coincidente con quello di massimo momento d'inerzia. Dopo ciò, il calcolo assume carattere geometrico o cinematico, riducendosi alla ricerca degli spostamenti di questo asse principale d'inerzia, per effetto di supposte migrazioni di masse alla superficie terrestre, e in particolare per quegli speciali spostamenti, indagati dall'Autore, il cui effetto sul fenomeno in questione risulta massimo. Le conclusioni cui l'Autore arriva sono che, in realtà, le oscillazioni dell'asse terrestre entro il Globo debbono essere molte piccole, di un ordine di grandezza di gran lunga inferiore a quello che molti geologi hanno attribuito agli spostamenti dei poli per effetto dell'era glaciale.

Una serie di Memorie sulla figura dei pianeti considerati come fluidi è contenuta nel volume III, e fra questa ricorderemo innanzi tutto quella (2), sulla figura di equilibrio di un pianeta eterogeneo, nel quale la densità interna varii con una legge alquanto diversa da quella ben nota di Legendre e Laplace, e l'altra (3) nella quale l'ordinaria teoria di Clairaut dei pianeti fluidi eterogenei è perfezionata sia coll'ammettere che le superficie equidense siano alquanto differenti dagli ellissoidi, sia col tener conto delle così dette quantità piccole del 2° ordine. Ricorderò pure due voluminose Memorie (4) sulla figura di equilibrio di un satellite fluido quando si tenga conto della attrazione del proprio pianeta. Il problema era stato studiato nel 1850 da Roche considerando come infinitesime le dimensioni del satellite e sferica

(1) Anno 1877.

(2) Volume III, Memoria 6a (1884).

(3) Volume III, Memoria 7a (1900).

(4) Volume III, Memorie 9a (1887) e 15a (1906).

la forma del pianeta. Il Nostro estende la ricerca al caso di un satellite di dimensioni finite e di un pianeta ellissoidale.

Ma su questo argomento dei pianeti fluidi più notevoli di tutte sono le Memorie (¹) concernenti le forme, differenti dalla ellissoidica, dei pianeti fluidi omogenei, le quali Memorie sono in parte dedicate ad elaborare la teoria delle funzioni di Lamé in guisa da poter direttamente e comodamente impiegare queste funzioni per calcoli numerici, in parte alla ricerca di figure di equilibrio e alla questione della stabilità. Come è notissimo, forme di equilibrio diverse dalla ellissoidale furono intravedute da Lord Kelvin e dimostrate da Poincaré in una celebre Memoria degli « Acta Mathematica ». Di Poincaré dice G. Darwin nella prefazione al volume III della C. P.: « Egli è il mio genio direttivo, o, se volete, il mio santo protettore per questa parte dell'opera mia, come Lord Kelvin lo fu per la materia dei due primi volumi ». Della così detta *figura piriforme*, che si deduce da un particolare ellissoide di Jacobi mediante una deformazione D espressa con una funzione di Lamé del 3° grado, il Nostro studiò le fattezze con precisione maggiore di quella fin allora usata, valutando i termini piccoli del 2° ordine rispetto alla deformazione D e facendo entrare in calcolo anche le funzioni di Lamé di grado superiore al 3° e fino al 10° incluso. Valendosi poi dei principii stabiliti dallo stesso Poincaré, Egli cercò di dimostrare la *stabilità* della figura piriforme; ma non si può dire che la dimostrazione sia completamente riuscita.

All'argomento delle *orbite periodiche* nel così detto *problema ristretto dei 3 corpi* sono dedicate principalmente due ragguardevoli Memorie [2] contenute nel volume IV delle C. P. Le ricerche classiche di Hill formano il fondamento teorico di questi lavori del Darwin; il quale dedicò una immensa quantità di tempo e di fatica: 1°, al calcolo delle così dette *curve di velocità zero* per determinate ipotesi sul rapporto delle masse dei due corpi principali, sui rapporti delle distanze e sulla costante dell'energia relativa; 2°, al calcolo di orbite, eseguito per mezzo di formole interpolatorie atte a determinare, per successive porzioni, una curva piana della quale si conosce la curvatura in funzione delle coordinate cartesiane e dell'angolo di direzione della tangente; 3°, al calcolo del grado di stabilità di queste orbite, col paragone di ciascuna di esse con altra corrispondente a un valore infinitamente vicino della costante della energia. Se non si può dire che il contributo del Nostro sia notevole dal punto di vista teorico, non v'ha dubbio tuttavia che il suo faticoso lavoro è una utile illustrazione delle teorie di Hill e di Poincaré.

(¹) Volume III, Memorie 10ª, 11ª, 12ª, 13ª (1901-1903).
(²) Volume IV, Memorie 1ª e 3ª (1897-1909).

Al matematico avvezzo all'armonia delle teoriche generali, alla eleganza e alla ingegnosità dei metodi, alla sicurezza dei risultati i procedimenti analitici di G. Darwin appariranno senza dubbio ineleganti, faticosi, qualche volta non abbastanza precisi. Qui, se ci è lecito dirlo, la matematica da regina delle scienze è fatta umile ancella e perde quell'aureola di onnipotente bellezza che la rende così cara ai suoi devoti.

Della imperfezione che, dal punto di vista matematico, i suoi lavori presentavano era ben conscio il Darwin e con modestia estrema ne faceva confessione. Coi suoi metodi di integrazione meccanica, ad esempio, Egli calcola i termini di uno sviluppo in serie e trova, con grande lavoro numerico, che i termini d'ordine dispari sono nulli. « Avrei dovuto prevedere questo, Egli dichiara, ma non sono stato capace di farlo e neppure adesso ne veggo la dimostrazione ».

E nel recente Congresso di Cambridge a proposito del problema dei tre corpi dice: « Il mio contributo a questo argomento non può dirsi presenti alcuna abilità, almeno che non vogliate chiamare abilità quella del malandrino che fa saltare colla dinamite una cassaforte invece di forzarne abilmente la serratura. È quasi per via di forza brutale che io ho potuto strappare qualcuno dei segreti che questo affascinante problema presenta, e, per quanto sia stata grande la fatica, credo che abbia valso la pena di sostenerla. A difesa del mio rozzo metodo, che eccita forse la derisione da parte del matematico puro, si potrà almeno dire che esso ha servito a portar luce sulle celebri generalizzazioni di Hill e di Poincaré. Io chiedo quindi indulgenza per il matematico applicato e prego si tenga conto delle difficoltà fra le quali si dibatte. Se i nostri metodi mancano spesso di eleganza e soddisfanno poco il senso estetico, essi sono tuttavia un onesto tentativo per spiegare i segreti dell'universo in cui viviamo ».

Belle parole, che saranno, credo, apprezzate anche da coloro che per avventura non le trovassero del tutto persuasive.

I lunghi sviluppi in serie, i metodi di integrazione numerica largamente usati da G. Darwin lo hanno naturalmente obbligato ad una enorme quantità di lavoro. E pare veramente mirabile che trentacinque anni di vita, in gran parte sì ma non esclusivamente dedicati allo studio, abbiano bastato ad ottenere i risultati registrati nei quattro volumi delle sue opere. La cosa è tanto più notevole se si tien conto che il Darwin, a quanto affermano coloro che hanno avuto famigliarità con lui, non godeva perfetta salute, tanto che di Lui, come già di Suo Padre, si dice che non abbia mai avuta una giornata di pieno benessere fisico. Nè questo gli impedì di spendere la propria attività anche fuori della cerchia del personale lavoro scientifico. Fu membro apprezzatissimo del Comitato eletto dalla Società R. di Londra per sovrintendere al Servizio Meteorologico nell'impero Britannico, e rappresentò, dal

1897 fino al dì della sua morte, l'Inghilterra nella Associazione Geodetica Internazionale, rendendosi sommamente benemerito della Geodesia generale, e della Inglese in particolare la quale, caduta alquanto in basso dopo il ritiro del celebre colonnello Clarke, è stata posta in grado dalla attività e dall'autorevole consiglio di G. Darwin di figurare degnamente nel concerto delle Nazioni. Della ora detta Associazione Egli era stato nominato Vice-presidente nel 1909.

La Società Britannica pel progresso delle Scienze sceglieva nel 1905 il sud-Africa come sede del proprio annuale convegno, o meglio come campo di una faticosa e rapida corsa intramezzata da riunioni scientifiche colle quali quell'eminente Associazione cercava di far comunicare le lontane colonie coll'anima intellettuale della madre patria. Essa ricorda come titolo di grande benemerenza pel Darwin l'avere Egli con energia ed abilità senza pari diretta la spedizione e presiedute le radunanze. Se grandissimo fu il merito direttivo ed ufficiale di Lui in questo Congresso, non meno notevole è il contributo tecnico rappresentato da un Suo discorso *Sulla evoluzione cosmica* che costituisce, per così dire, il testamento scientifico di Lui.

È pur da ricordare l'attività spiegata dal Nostro come membro della Associazione Universitaria di Cambridge. Questo sodalizio raccoglie coloro che appartengono o appartennero, come studenti o come Fellows o come professori, al grande Ateneo, e che, o in patria o sparsi per le varie parti dell'Impero, si impegnano di giovare scientificamente o finanziariamente, per quanto è in loro potere, alla Università che li ha educati.

Della efficacia del Darwin come insegnante fanno fede, non il numero degli allievi in una materia nella quale sono sempre pochi i cultori, ma la qualità di essi, parecchi dei quali hanno raggiunto elevate posizioni nella Astronomia Inglese.

La biografia di Giorgio Darwin è assai semplice, avendo Egli passato quasi tutta la vita presso la Università di Cambridge, prima come studente, poi come Membro (*Fellow*) del *Trinity College*, e come *Plumian professor* di Astronomia. Egli si diede, invero, per qualche tempo a studî economici e politici e pare che si iniziasse alla carriera forense nel 1874. Data, incirca, da quell'epoca la pubblicazione di due sue Memorie di statistica demografica nelle quali si cerca di porre in evidenza, se possibile, i supposti danni che i matrimonii fra primi cugini apporterebbero alla salute fisica e morale della prole. Le conclusioni, enunciate con grande riserbo, possono dirsi del tutto negative e contrastano quindi colle affermazioni pessimistiche enunciate su quell'argomento, forse con non sufficiente ponderazione, da altri.

Onori e titoli Accademici ebbe il Darwin in gran copia; gli fu conferita nel 1892 la Medaglia d'oro dalla Società Astronomica inglese e nel 1911 la gran Medaglia Copley dalla Società Reale di Londra; ebbe pure la

Medaglia Victoria della Società Geografica Reale inglese, il Premio Hopkins della Società filosofica di Cambridge, e la Medaglia Telford dell'Istituto degli ingegneri civili. Dieci Università gli conferirono la laurea onoraria e 25 Accademie e Società Scientifiche lo vollero Membro o Corrispondente.

La nostra Accademia, che lo annoverava fra i suoi Socî stranieri dal 1897, ne rimpiange ora cordialmente la perdita e ne serba cara ed onorata la memoria. « I figli dei nostri figli — Egli diceva nel suo discorso *Sulla evoluzione cosmica* — continueranno a guardar ammirando il cielo stellato, ma il grande enigma non sarà mai risoluto ». Constatazione un po' triste, sintesi di una vita intesa alla risoluzione di problemi forse troppo ardui per la nostra mente. Ma la forza che invita l'ingegno umano allo studio di quei problemi è irresistibile al pari di quella che spinge l'artista a perseguire immagini inafferrabili. E noi dobbiamo rallegrarci che alla nobile mèta sia stato rivolto non, come spesso accade, la cieca furia di un ingegno disordinato, ma l'affetto costante di un'anima innamorata del sapere, l'energia cosciente di una mente forte ed operosa la quale, pure in mezzo alle gravi difficoltà e alle inevitabili incertezze, ha saputo farci avanzare di qualche passo nel difficile cammino.

Il Socio Viola legge una Commemorazione del Socio straniero Ferdinando Zirkel.

Questa Commemorazione sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Millosevich presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle dei professori Agamennone, De Toni, Lovisato, Sacco, Vinassa de Regny, Ugolini; un volume donato dalla R. Accademia di Svezia, contenente gli *Scritti di Carlo Linneo*: *Iter Lapponicum*; e l'opera del defunto ing. Romolo Remiddi, offerta dal fratello dell'autore ing. Augusto, avente per titolo: *Memorie storiche e tecniche sulla bonifica delle Paludi pontine.*

Il Socio Volterra fa omaggio della sua pubblicazione: *Leçons sur les équations intégrales et les équations intégro-différentielles.*

CORRISPONDENZA

In occasione della lettura della relazione del Socio Emery, il sen. Grassi propone e la Classe approva all'unanimità, che a questo benemerito Socio si mandino i saluti e gli augurî cordiali dei Colleghi presenti alla seduta.

Il Presidente Blaserna offre in dono all'Accademia una bella medaglia coniata in onore del Socio straniero prof. Adolfo Lieben.

E. M.

(*) Questa Commemorazione sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 2 marzo 1913.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

RELAZIONI DI COMMISSIONI

Segue in terza pagina.

(*) Questa Nota sarà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

E. **Mancini** *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 16 marzo 1913.* **N. 6.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 *marzo* 1913.

Volume XXII.° — Fascicolo 6°

1° Semestre.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 marzo 1913.

F. D' Ovidio Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sopra le funzioni permutabili di 2ª specie.* Nota del Corrispondente G. Lauricella [1].

Il concetto di permutabilità delle funzioni, introdotto dal prof. Volterra [2], ha nell'algebra delle funzioni permutabili il medesimo valore che ha nell'algebra ordinaria la proprietà permutativa dell'ordinario prodotto; ed un primo problema che si presenta, nello sviluppo di tale algebra, è la ricerca della più generale funzione permutabile con una data funzione. Questo problema, per la permutabilità di 2ª specie, fu studiato dal prof. Sinigallia [3] nel caso che la funzione data di due variabili sia la somma di un numero finito di prodotti di due funzioni ciascuna di una sola variabile. Pure in questo caso il prof. Volterra [4] mostrò che il problema può ricondursi alla ricerca, che Egli aveva altra volta eseguita [5], di tutte le sostituzioni permutabili con una data sostituzione; e fece un'elegante applicazione del problema stesso alla risoluzione di un'equazione integrale, aggiungendo delle

(1) Questa Nota venne scritta dal prof. Lauricella alla fine del dicembre u. s. pochi giorni prima che fosse colpito dalla malattia che doveva condurlo rapidamente al sepolcro.
Uno degli ultimi desiderii da lui manifestati fu che questa Nota venisse pubblicata nei Rendiconti dell'Accademia. Colla presentazione fatta ho adempiuto il voto del compianto Collega. V. Volterra.

(2) *Questioni generali sulle equazioni integrali ed integro-differenziali,* Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XIX, ser. 5ª, 1° sem. 1910.

(3) *Sulle funzioni permutabili di 2ª specie,* Ibid., vol. XX, ser. 5ª, 1° sem. 1911.

(4) *Sopra le funzioni permutabili di 2ª specie e le equazioni integrali,* Ibid.

(5) *Sui fondamenti della teoria delle equazioni differenziali lineari,* Mem. della Società Italiana delle Scienze (detta dei XL), ser. 3ª, tomo XII.

importanti osservazioni per il caso delle funzioni simmetriche. Recentemente poi il sig. J. Soula [1] studiò le relazioni che hanno luogo tra due funzioni permutabili e la funzione risultante dalla loro composizione, deducendone delle notevoli proprietà per il caso della simmetria.

Nella presenta Nota stabilisco dapprima le condizioni necessarie e sufficienti per la permutabilità nel caso generale, esprimendole mediante un sistema di infinite equazioni integrali, il quale nel caso particolare studiato dal prof. Sinigallia rientra in quei sistemi di equazioni integrali studiati nel § 1 della mia Nota: *Sulla distribuzione della massa nell'interno dei pianeti* [2]. Indi trasformo queste condizioni in modo da potere scrivere in ogni caso, senza limitazione alcuna, la soluzione generale del problema.

Il caso della simmetria, come risulta già dalla Nota del prof. Volterra [3] e da quella del sig. Soula, presenta un particolare interesse; ed io qui, in vista delle applicazioni che mi è occorso di farne per la risoluzione di alcune equazioni integrali in una Memoria: *Sopra l'algebra delle funzioni permutabili simmetriche*, che sarà quanto prima pubblicata, stabilisco alcune proprietà delle funzioni permutabili simmetriche, che valgono a mettere in evidenza gli elementi analitici, dai quali dipende essenzialmente la proprietà della permutabilità in questo caso.

Debbo avvertire che in ciò che segue saranno considerate come uguali in un certo campo due funzioni che hanno gli stessi valori in tutti i punti di tale campo, fatta eccezione al più per i punti di un insieme di misura nulla.

§ 1. — Condizione necessaria e sufficiente per la permutabilità.

1. Siano $p(x, y)$, $q(x, y)$ due funzioni sommabili insieme ai loro quadrati nel campo $\sigma \equiv \{a \leq x \leq b\ , \ a \leq y \leq b\}$ e inoltre nel campo $(a \leq x \leq b)$ per ogni valore di y, nel campo $(a \leq y \leq b)$ per ogni valore di x.

Indichiamo con

$$(1) \qquad \varphi_1(x)\,,\,\psi_1(y)\ ;\ \varphi_2(x)\,,\,\psi_2(y)\ ;\ldots$$

[1] *Sur la permutabilité de 2ième espèce*, Rend. della R. Accad. dei Lincei, vol. XXI, 2° sem. 1912.

[2] Ibid., 1° sem.

[3] Ritengo che il prof. Lauricella volesse riferirsi a quanto si trova nel § 8 della mia citata Nota. In detto § non considero il caso della simmetria; ma la simmetria nasce allorchè si suppone che i coefficienti a_{is} siano tali che $a_{is} = a_{si}$. V. V.

la serie (finita o infinita) delle coppie di autofunzioni ortogonali del nucleo $p(x, y)$, e con

$$(2) \qquad p_1, p_2, \ldots$$

le corrispondenti serie di autovalori; ed indichiamo ancora con

$$(3) \qquad \theta_1(x), \theta_2(x), \ldots$$

la eventuale serie di funzioni ortogonali *complementare* [1] alla serie ortogonale delle $\varphi_i(x)$, ossia la eventuale serie che rende chiusa la serie delle $\varphi_i(x)$, e con

$$(4) \qquad \tau_1(y), \tau_2(y), \ldots$$

la eventuale serie di funzioni ortogonali complementare alla serie ortogonale delle $\psi_i(y)$.

Si avrà:

$$(5) \qquad \varphi_i(x) = p_i \int_a^b p(x, y)\, \psi_i(y)\, dy ,$$

$$(6) \qquad \psi_i(y) = p_i \int_a^b p(x, y)\, \varphi_i(x)\, dx ,$$

$$(7) \qquad 0 = \int_a^b p(x, y)\, \theta_i(x)\, dx ,$$

$$(8) \qquad 0 = \int_a^b p(x, y)\, \tau_i(y)\, dy .$$

2. Posto:

$$f_1(x, y) = \int_a^b p(x, \xi)\, q(\xi, y)\, d\xi \quad , \quad f_2(x, y) = \int_a^b q(x, \xi)\, p(\xi, y)\, d\xi ,$$

si avrà dalle (5), (6), (7), (8):

$$(9) \qquad \int_a^b \int_a^b f_1(x, y)\, \varphi_i(x)\, \psi_j(y)\, dx\, dy =$$

$$= \int_a^b \int_a^b \int_a^b p(x, \xi)\, q(\xi, y)\, \varphi_i(x)\, \psi_j(y)\, d\xi\, dx\, dy =$$

$$= \int_a^b \int_a^b q(\xi, y)\, \psi_j(y)\, d\xi\, dy \int_a^b p(x, \xi)\, \varphi_i(x)\, dx$$

$$= \frac{1}{p_i} \int_a^b \int_a^b q(\xi, y)\, \psi_i(\xi)\, \psi_j(y)\, d\xi\, dy ,$$

$$(9)' \qquad \int_a^b \int_a^b f_2(x, y)\, \varphi_i(x)\, \psi_j(y)\, dx\, dy = \frac{1}{p_i} \int_a^b \int_a^b q(x, \xi)\, \varphi_i(x)\, \varphi_j(\xi)\, d\xi dx,$$

[1] *Sulla chiusura dei sistemi di funzioni ortogonali e dei nuclei delle equazioni integrali*, Ibid.

$$(10)\qquad \int_a^b\int_a^b f_1(x,y)\,\varphi_i(x)\,\tau_j(y)\,dx\,dy = \frac{1}{p_i}\int_a^b\int_a^b q(\xi,y)\,\psi_i(\xi)\,\tau_j(y)\,d\xi\,dy,$$

$$(10)'\qquad \int_a^b\int_a^b f_2(x,y)\,\varphi_i(x)\,\tau_j(y)\,dx\,dy = 0,$$

$$(11)\qquad \int_a^b\int_a^b f_1(x,y)\,\theta_j(x)\,\psi_j(y)\,dx\,dy = 0,$$

$$(11)'\qquad \int_a^b\int_a^b f_2(x,y)\,\theta_i(x)\,\psi_j(x)\,dx\,dy = \frac{1}{p_i}\int_a^b\int_a^b q(x,\xi)\,\theta_i(x)\,\varphi_j(\xi)\,d\xi\,dx.$$

3. Ora facciamo l'ipotesi che le funzioni $p(x,y)$, $q(x,y)$ siano permutabili, ossia che si abbia:

$$(12)\qquad \int_a^b p(x,\xi)\,q(\xi,y)\,d\xi = \int_a^b q(x,\xi)\,p(\xi,y)\,d\xi;$$

sarà allora $f_1(x,y) = f_2(x,y)$; e quindi, in virtù delle (9), (9)', (10), (10)', (11), (11)', dovrà aversi:

$$(9)''\qquad \int_a^b\int_a^b q(\xi,\eta)\left\{\frac{\varphi_i(\xi)\,\varphi_j(\eta)}{p_j} - \frac{\psi_i(\xi)\,\psi_j(\eta)}{p_i}\right\}d\xi\,d\eta = 0,$$

$$(10)''\qquad \int_a^b\int_a^b q(\xi,\eta)\,\psi_i(\xi)\,\tau_j(\eta)\,d\xi\,d\eta = 0,$$

$$(11)''\qquad \int_a^b\int_a^b q(\xi,\eta)\,\theta_i(\xi)\,\varphi_j(\eta)\,d\xi\,d\eta = 0.$$

Viceversa, supponiamo che la funzione $q(x,y)$ soddisfaccia alle condizioni (9)'', (10)'', (11)''. Valendosi delle (9), (9)', (10), (10)', (11), (11)', risulterà, in virtù di queste condizioni,

$$(9)'''\qquad \int_a^b\int_a^b \{f_1(x,y) - f_2(x,y)\}\,\varphi_i(x)\,\psi_j(y)\,dx\,dy = 0,$$

$$(10)'''\qquad \int_a^b\int_a^b \{f_1(x,y) - f_2(x,y)\}\,\varphi_i(x)\,\tau_j(y)\,dx\,dy = 0,$$

$$(11)'''\qquad \int_a^b\int_a^b \{f_1(x,y) - f_2(x,y)\}\,\theta_i(x)\,\psi_j(y)\,dx\,dy = 0.$$

Per altro si ha, in virtù delle (7), (8),

$$\int_a^b\int_a^b f_1(x,y)\,\theta_i(x)\,\tau_j(y)\,dx\,dy =$$
$$= \int_a^b\int_a^b\int_a^b p(x,\xi)\,q(\xi,y)\,\theta_i(x)\,\tau_j(y)\,d\xi\,dx\,dy = 0,$$

$$\int_a^b\int_a^b f_2(x,y)\,\theta_i(x)\,\tau_j(y)\,dx\,dy = 0;$$

sicchè risulterà ancora:

$$\int_a^b \int_a^b \{ f_1(x\,,y) - f_2(x\,,y) \} \, \theta_i(x)\, \tau_j(y)\, dx\, dy = 0 \,. \tag{13}$$

Poichè le due serie $\varphi_1(x)\,,\varphi_2(x)\,,\ldots\,;\,\theta_1(x)\,,\theta_2(x)\,,\ldots$ insieme prese costituiscono una serie chiusa di funzioni ortogonali, e le altre due $\psi_1(y)$, $\psi_2(y)\,,\ldots\,;\,\tau_1(y)\,,\tau_2(y)\,,\ldots$ insieme prese costituiscono anch'esse una serie ortogonale chiusa, si avrà [1] che anche le quattro serie:

$$\varphi_i(x)\,\psi_j(y)\;\;,\;\;\varphi_i(x)\,\tau_j(y)\;\;,\;\;\theta_i(x)\,\psi_j(y)\;\;,\;\;\theta_i(x)\,\tau_j(y)$$
$$(i\,,j=1\,,2\,,\ldots)$$

insieme prese costituiscono nel campo σ una serie chiusa di funzioni ortogonali; e quindi, in forza delle $(9)'''$, $(10)'''$, $(11)'''$, (13), dovrà aversi in tutto il campo σ, fatta eccezione al più per i punti di un insieme di misura nulla:

$$f_1(x\,,y) - f_2(x\,,y) = 0\,,$$

ossia le funzioni $p(x\,,y)$, $q(x\,,y)$ dovranno essere permutabili.

Riepilogando si ha: *condizione necessaria e sufficiente affinchè le funzioni* $p(x\,,y)$, $q(x\,,y)$ *siano permutabili è che la funzione* $q(x\,,y)$ *soddisfaccia alle equazioni* $(9)''$, $(10)''$, $(11)''$.

§ 2. — Costruzione delle funzioni permutabili con una data funzione.

4. Consideriamo le tre serie di funzioni:

$$\frac{\varphi_i(x)\,\varphi_j(y)}{p_j} - \frac{\psi_i(x)\,\psi_j(y)}{p_i}\quad,\quad \psi_i(x)\,\tau_j(y)\quad,\quad \theta_i(x)\,\varphi_j(y)\,, \tag{14}$$
$$(i\,,j=1\,,2\,,\ldots)\,;$$

ed osserviamo che in certi casi qualcuna di queste serie può essere formata da un numero finito di funzioni o può anche mancare, e che in ogni caso le tre serie, insieme prese, sono formate da infinite funzioni. Queste tre serie di funzioni si possono sempre trasformare, ed in infiniti modi, in una serie semplice [2]. Così, ad esempio, basterà scrivere dapprima le funzioni delle tre serie per le quali la somma $i+j$ degli indici sia uguale a 2, scrivere

[1] Vedi la mia citata Memoria: *Sopra l'algebra delle funzioni permutabili.*

[2] Questa operazione non è essenziale, per il nostro scopo, ma apporta semplificazioni.

di seguito quelle per le quali la somma $i+j$ degli indici sia uguale a 3, ecc. Indichiamo con

$$(14)' \qquad \lambda_1(x,y), \lambda_2(x,y), \ldots$$

le funzioni della serie semplice equivalente alle tre serie (14); e normalizziamo successivamente queste funzioni col noto procedimento di Gram. Si otterrà una serie ortogonale di funzioni della forma:

$$(14)'' \qquad \mu_n(x,y) =$$

$$= \frac{\lambda_{n_1}(x,y) - \sum_1^{n-1}{}_i\, \mu_i(x,y) \int_a^b \int_a^b \lambda_{n_1}(\xi,\eta)\, \mu_i(\xi,\eta)\, d\xi\, d\eta}{\sqrt{\int_a^b \int_a^b \left[\lambda_{n_1}(\xi,\eta) - \sum_1^{n-1}{}_i\, \mu_i(\xi,\eta) \int_a^b \int_a^b \lambda_{n_1}(\xi',\eta')\, \mu_i(\xi',\eta')\, d\xi' d\eta' \right]^2 d\xi\, d\eta}},$$

$$(n_1 \leq n);$$

ed inoltre una eventuale serie finita od infinita di relazioni della forma:

$$(15) \qquad \lambda_j(x,y) = \sum_1^{j_1}{}_i\, \mu_i(x.y) \int_a^b \int_a^b \lambda_j(\xi,\eta)\, \mu_i(\xi,\eta)\, d\xi\, d\eta, \qquad (j_1 \geq j-1),$$

corrispondenti ciascuna a quelle funzioni $\lambda_j(x,y)$ per le quali eventualmente risultasse:

$$\int_a^b \int_a^b \left[\lambda_j(\xi,\eta) - \sum_1^{j_1}{}_i\, \mu_i(\xi,\eta) \int_a^b \int_a^b \lambda_j(\xi',\eta')\, \mu_i(\xi',\eta')\, d\xi' d\eta' \right]^2 d\xi\, d\eta = 0 .$$

La serie (14)″ si scrive immediatamente nel caso in cui la funzione $p(x,y)$ sia simmetrica. In questo caso, infatti, si ha:

$$\psi_i(x) = \varphi_i(x) \quad , \quad \tau_i(x) = \theta_i(x),$$

e le tre serie (14) si riducono alle tre seguenti:

$$(14)_1 \qquad \left(\frac{1}{p_j} - \frac{1}{p_i}\right) \varphi_i(x)\, \varphi_j(y) \quad , \quad \varphi_r(x)\, \theta_s(y) \quad , \quad \theta_r(x)\, \varphi_s(y),$$

per tutti i possibili valori di r, s e per tutti i valori di i, j per cui $p_i \neq p_j$. La corrispondente serie ortogonale (14)″ si otterrà trasformando, secondo una legge qualsiasi, in serie semplici le tre serie ortogonali:

$$(14)_1'' \qquad \varphi_i(x)\, \varphi_j(y) \quad , \quad \varphi_r(x)\, \theta_s(y) \quad , \quad \theta_r(x)\, \varphi_s(y),$$

$$(i, j, r, s = 1, 2, \ldots)$$

con la condizione $p_i \neq p_j$.

5. Ora vogliamo dimostrare che le condizioni (9)″, (10)″, (11)″ equivalgono alle altre:

$$\int_a^b \int_a^b q(\xi, \eta)\, \mu_n(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta = 0, \qquad (n = 1, 2, \ldots). \tag{16}$$

Infatti, in virtù delle posizioni fatte, le (9)″, (10)″, (11)″ si possono scrivere sotto l'unica forma:

$$\int_a^b \int_a^b q(\xi, \eta)\, \lambda_n(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta = 0, \qquad (n = 1, 2, \ldots). \tag{16$'$}$$

Da questa e dalla (14)″ risulta per $n = 1$:

$$\int_a^b \int_a^b q(\xi, \eta)\, \mu_1(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta = 0;$$

allora dalle medesime equazioni per $n = 2$ e dalla precedente risulterà:

$$\int_a^b \int_a^b q(\xi, \eta)\, \mu_2(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta = 0;$$

e così seguitando risulteranno verificate tutte le (16).

Viceversa, si suppongano verificate le (16). Intanto è evidente che per le $\lambda_j(x, y)$ della forma (15) la (16)′ sarà verificata. Per le $\lambda_n(x, y)$ che non rientrano nella forma (15), si ha dalla (14)″:

$$\lambda_{n_1}(x, y) = \sum_1^n {}_i\, a_i\, \mu_i(x, y),$$

con a_i coefficienti determinati, ed è evidente quindi che anche per esse la equazione (16)′ è verificata.

6. Sia $\pi(x, y)$ una funzione arbitraria del campo σ, sommabile insieme al suo quadrato in questo campo e inoltre nel campo $(a \leq x \leq b)$ per ogni valore di y, nel campo $(a \leq y \leq b)$ per ogni valore di x; allora sarà sempre possibile [1], ed infiniti modi, determinare una serie di numeri, interi positivi e crescenti indefinitamente, $n_1, n_2, \ldots$ in modo che la serie:

$$\pi'(x, y) = \sum_1^{n_1} {}_i\, \mu_i(x, y) \int_a^b \int_a^b \pi(\xi, \eta)\, \mu_i(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta + \\ + \sum_{n_1+1}^{n_2} {}_i\, \mu_i(x, y) \int_a^b \int_a^b \pi(\xi, \eta)\, \mu_i(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta + \cdots$$

sia in tutto il campo σ convergente uniformemente in generale, e *la più*

[1] Lauricella, *Sopra i nuclei reiterati*, § 2. Rendic. della R. Accad. dei Lincei, vol. XX, ser. 5ª, 1° sem., 1911.

generale funzione $q(x, y)$ *permutabile con la funzione data* $p(x, y)$ *potrà scriversi sotto la forma*:

$$q(x, y) = \pi(x, y) - \pi'(x, y). \tag{17}$$

Nel caso particolare in cui la funzione data $p(x, y)$ sia simmetrica, la più generale funzione permutabile con la funzione data $p(x, y)$, posto:

$$a_{ij} = \int_a^b \int_a^b \pi(\xi, \eta)\, \varphi_i(\xi)\, \varphi_j(\eta)\, d\xi\, d\eta\ ,\quad b_{rs} = \int_a^b \int_a^b \pi(\xi, \eta)\, \varphi_r(\xi)\, \theta_s(\eta)\, d\xi\, d\eta,$$

$$c_{rs} = \int_a^b \int_a^b \pi(\xi, \eta)\, \theta_r(\xi)\, \varphi_s(\eta)\, d\xi\, d\eta,$$

può scriversi sotto la forma:

$$(17)' \quad q(x, y) = \pi(x, y) - \sum_{ij} a_{ij}\, \varphi_i(x)\, \varphi_j(y) - \\ - \sum_{rs} b_{rs}\, \varphi_r(x)\, \theta_s(y) - \sum_{rs} c_{rs}\, \theta_r(x)\, \varphi_s(y),$$

dove r ed s prendono tutti i valori possibili, i e j tutti i valori per cui $p_i \neq p_j$, e dove le tre serie al secondo membro sono convergenti uniformemente in generale, i loro termini essendo ordinati ed associati in modo conveniente.

Sempre nell'ipotesi che la $p(x, y)$ sia simmetrica, la più generale funzione simmetrica permutabile con la funzione $p(x, y)$ può esprimersi mediante la formola (17)', con la condizione che la funzione arbitraria $\pi(x,y)$ sia simmetrica.

§ 3. — Proprietà delle funzioni permutabili simmetriche.

7. Siano per ipotesi $p(x, y)$, $q(x, y)$ funzioni permutabili e simmetriche; allora si avrà:

$$f(x, y) = \int_a^b p(x, \xi)\, q(\xi, y)\, d\xi = \int_a^b q(x, \xi)\, p(\xi, y) d\xi = f(y, x),$$

ossia la funzione $f(x, y)$ sarà simmetrica. Viceversa, supponiamo che le funzioni $p(x, y)$, $q(x, y)$ siano simmetriche e che sia inoltre simmetrica la funzione:

$$f(x, y) = \int_a^b p(x, \xi)\, q(\xi, y)\, d\xi\ . \tag{18}$$

Si avrà:

$$(18)' \quad \int_a^b p(x,\xi)\, q(\xi,y)\, d\xi = f(x,y) = f(y,x) =$$

$$= \int_a^b p(y,\xi)\, q(\xi,x)\, d\xi = \int_a^b q(x,\xi)\, p(\xi,y)\, d\xi \,,$$

ossia le funzioni $p(x,y)$, $q(x,y)$ saranno permutabili. Adunque si può enunciare il seguente teorema: *condizione necessaria e sufficiente affinchè le funzioni simmetriche $p(x,y)$, $q(x,y)$ siano permutabili è che la funzione $f(x,y)$, risultante dalla loro composizione, sia simmetrica.*

8. Posto:

$$(19) \qquad \alpha_i(y) = \int_a^b f(\xi,y)\, \varphi_i(\xi)\, d\xi \,;$$

e supposto che y abbia un valore costante, si avrà dalla (18), in virtù del teorema di sviluppabilità di Hilbert-Schmidt,

$$(20) \qquad f(x,y) = \sum_i \alpha_i(y)\, \varphi_i(x) \,,$$

e la serie al secondo membro sarà uniformemente convergente.

Tenendo conto della (18)′, la (19) si può scrivere:

$$\alpha_i(y) = \int_a^b \int_a^b p(y,\xi)\, q(\xi,\eta)\, \varphi_i(y)\, d\xi\, d\eta =$$

$$= \int_a^b p(y,\xi) \left(\int_a^b q(\xi,\eta)\, \varphi_i(\eta)\, d\eta \right) d\xi \,;$$

e quindi, posto:

$$\alpha_{ij} = \int_a^b \alpha_i(\eta)\, \varphi_j(\eta)\, d\eta = \int_a^b \int_a^b f(\xi,\eta)\, \varphi_i(\xi)\, \varphi_j(\eta)\, d\xi\, d\eta \,,$$

si avrà, ancora in forza del teorema di sviluppabilità di Hilbert-Schmidt,

$$\alpha_i(y) = \sum \alpha_{ij}\, \varphi_j(y) \,,$$

e la serie al secondo membro sarà uniformemente convergente. Sostituendo nella (20), risulterà quindi:

$$(20)' \qquad f(x,y) = \sum_i \sum_j \alpha_{ij}\, \varphi_i(x)\, \varphi_j(y) \,.$$

Si può scrivere:

$$\alpha_{ij} = \int_a^b \int_a^b \int_a^b p(\xi, \zeta)\, q(\zeta, \eta)\, \varphi_i(\xi)\, \varphi_j(\eta)\, d\xi\, d\eta\, d\zeta =$$

$$= \int_a^b \int_a^b q(\zeta, \eta)\, \varphi_j(\eta) \left(\int_a^b p(\xi, \zeta)\, \varphi_i(\xi)\, d\xi \right) d\eta\, d\zeta =$$

$$= \frac{1}{p_i} \int_a^b \int_a^b q(\zeta, \eta)\, \varphi_i(\zeta)\, \varphi_j(\eta)\, d\zeta\, d\eta\ ;$$

sicchè, in virtù della permutabilità di $p(x, y)$ con $q(x, y)$ e della (9)'', per i e j tali che $p_i \neq p_j$ risulterà:

$$\alpha_{ij} = 0\ ;$$

e quindi, supposto in generale:

$$p_1 = p_2 = \cdots = p_{t_1} = \pi_1 \quad , \quad p_{t_1+1} = p_{t_1+2} = \cdots = p_{t_1+t_2} = \pi_2\ , \ldots ,$$

la (20)' diverrà:

$$(20)'' \qquad f(x, y) = \sum_{1}^{t_1}{}_i \sum_{1}^{t_1}{}_j \alpha_{ij}\, \varphi_i(x)\, \varphi_j(y) + \sum_{t_1+1}^{t_1+t_2}{}_i \sum_{t_1+1}^{t_1+t_2}{}_j \alpha_{ij}\, \varphi_i(x)\, \varphi_j(y) + \cdots$$

9. In virtù della simmetria di $f(x, y)$, si ha evidentemente $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$; e quindi le funzioni:

$$H_1(x, y) = \sum_{1}^{t_1}{}_i \sum_{1}^{t_1}{}_j \alpha_{ij}\, \varphi_i(x)\, \varphi_j(y)\ ,\ H_2(x, y) = \sum_{t_1+1}^{t_1+t_2}{}_i \sum_{t_1+1}^{t_1+t_2}{}_j \alpha_{ij}\, \varphi_i(x)\, \varphi_j(y)\ , \ldots$$

saranno simmetriche. Ciò premesso, siano rispettivamente:

$$(21) \qquad \chi_1(x)\, , \chi_2(x)\, , \ldots , \chi_{\tau_1}(x) \quad ; \quad \chi_{\tau_1+1}(x)\, , \chi_{\tau_1+2}(x)\, , \ldots , \chi_{\tau_1+\tau_2}(x)\ ; \ldots$$

i gruppi di autofunzioni normalizzate dei nuclei $H_1(x, y)$, $H_2(x, y)$, ...; e siano:

$$f_1\, , f_2\, , \ldots , f_{\tau_1} \quad ; \quad f_{\tau_1+1}\, , f_{\tau_1+2}\, , \ldots , f_{\tau_1+\tau_2}\ ; \ldots$$

i corrispondenti gruppi di autovalori. Si avrà (¹):

$$\tau_1 \leq t_1\,,\ \tau_2 \leq t_2\,, \ldots; \tag{22}$$

$$\begin{aligned}
\chi_1(x) &= h_{11}\ \varphi_1(x) + h_{12}\ \varphi_2(x) + \cdots + h_{1t_1}\ \varphi_{t_1}(x)\,,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
\chi_{\tau_1}(x) &= h_{\tau_1 1}\ \varphi_1(x) + h_{\tau_1 2}\ \varphi_2(x) + \cdots + h_{\tau_1 t_1}\ \varphi_{t_1}(x)\,;\\
\chi_{\tau_1+1}(x) &= k_{11}\ \varphi_{t_1+1}(x) + k_{12}\ \varphi_{t_1+2}(x) + \cdots + k_{1t_2}\ \varphi_{t_1+t_2}(x)\,,\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
\chi_{\tau_1+\tau_2}(x) &= k_{\tau_2 1}\ \varphi_{t_1+1}(x) + k_{\tau_2 2}\ \varphi_{t_1+2}(x) + \cdots + k_{\tau_2 t_2}\ \varphi_{t_1+t_2}(x)\,;\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\,;
\end{aligned}$$

e quindi le funzioni dei gruppi (21), insieme prese, costituiranno una serie di funzioni ortogonali, e la (20)″ diverrà:

$$f(x\,,y) = \sum_i \frac{\chi_i(x)\,\chi_i(y)}{f_i}\,, \tag{20‴}$$

la serie al secondo membro essendo uniformemente convergente nel campo $(a \leq x \leq b)$ per ogni valore di y, nel campo $(a \leq y \leq b)$ per ogni valore di x.

10. Notiamo che le $\chi_1(x)\,,\chi_2(x)\,,\ldots\chi_{\tau_1}(x)$ sono autofunzioni di $p(x\,,y)$ corrispondenti all'autovalore π_1; $\chi_{\tau_1+1}(x)\,,\ldots\chi_{\tau_1+\tau_2}(x)$ all'autovalore π_2; ...; sicchè, indicando generalmente con p'_i l'autovalore di $p(x\,,y)$ corrispondente all'autofunzione $\chi_i(x)$, sarà:

$$\chi_i(x) = p'_i \int_a^b p(x\,,y)\,\chi_i(y)\,dy\,, \tag{23}$$

e in virtù delle (22), si avrà che la serie $p'_1\,,p'_2\,,\ldots$ è certamente contenuta nella serie $p_1\,,p_2\,,\ldots$; ed allora, essendo la serie $\sum_i \frac{1}{p_j^2}$ convergente, sarà pure convergente la serie $\sum_i \frac{1}{p_i'^2}$; e quindi (²) esisterà una funzione simmetrica $p'(x\,,y)$ ed una solamente, sommabile insieme al suo quadrato nel campo σ, e nel campo $a \leq x \leq b$ per ogni valore di y, nel campo $a \leq y \leq b$ per ogni valore di x, la quale abbia per autofunzioni tutte e

(¹) Lauricella, *Sopra alcune equazioni integrali*, § 2, Rendic. della R. Accad. dei Lincei, vol. XVII, ser. 5ª, 1° sem., 1908.

(²) Lauricella, *Sopra i nuclei reiterati*, § 3, pag. 893, Rendic. della R. Accad. dei Lincei, vol. XX, ser. 5ª, 1° sem., 1911.

sole le $\chi_i(x)$ della serie (21) e per corrispondenti autovalori $p'_1, p'_2, \ldots$ rispettivamente, ossia tale che:

$$(23)' \qquad \chi_i(x) = p'_i \int_a^b p'(x, y)\, \chi_i(y)\, dy .$$

Posto poi:

$$p(x, y) = p'(x, y) + p''(x, y),$$

risulterà per tutti i possibili valori di i:

$$(24) \qquad \int_a^b p''(x, y)\, \chi_i(y)\, dy = 0 ;$$

e quindi [1]:

$$(25) \qquad \int_a^b p'(x, \eta)\, p''(\eta, y)\, d\eta = 0,$$

e per la simmetria di $p'(x, y)$ e di $p''(x, y)$:

$$(25)' \qquad \int_a^b p''(x, \eta)\, p'(\eta, y)\, d\eta = 0,$$

cioè, valendosi della locuzione introdotta da Goursat [2], *le funzioni simmetriche $p'(x, y)$, $p''(x, y)$ sono ortogonali*, ossia *le autofunzioni normalizzate di $p''(x, y)$ sono ortogonali a tutte le funzioni $\chi_i(x)$ della serie* (21).

11. Si ha dalla (23):

$$\int_a^b q(x, \eta)\, \chi_i(\eta)\, d\eta = p'_i \int_a^b \int_a^b q(x, \eta)\, p(\eta, y)\, \chi_i(y)\, d\eta\, dy =$$

$$= p'_i \int_a^b f(x, y)\, \chi_i(y)\, dy = \frac{p'_i}{f_i}\, \chi_i(x),$$

ossia, posto:

$$q'_i = \frac{p'_i}{f_i},$$

si ha:

$$(26) \qquad \chi_i(x) = q'_i \int_a^b q(x, \eta)\, \chi_i(\eta)\, d\eta ;$$

sicchè tutte le funzioni della serie ortogonale (21) sono autofunzioni del nucleo $q(x, y)$, corrispondenti rispettivamente agli autovalori:

$$q'_1 = \frac{p'_1}{f_1}, \quad q'_2 = \frac{p'_2}{f_2}, \ldots$$

(1) Schmidt, *Zur Theorie der linearen und nichtlinearen Integralgleichungen*, § 9, Mathematische Annalen, LXIII.

(2) Goursat, *Recherches sur les équations intégrales linéaires*, Annales de la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse, 2e sér., X.

In virtù delle condizioni di sommabilità, poste fin da principio, per la funzione $q(x, y)$, si ha che la serie $\sum_i \frac{1}{q_i'^2}$ è convergente; e perciò esisterà una funzione simmetrica $q'(x, y)$ ed una solamente, avente per autofunzioni tutte e sole le funzioni $\chi_i(x)$ e per corrispondenti autovalori le costanti q_i'. In questo modo, insieme alla (26), si avrà:

$$(26') \qquad \chi_i(x) = q'_i \int_a^b q'(x, \eta)\, \chi_i(\eta)\, d\eta ;$$

e quindi, posto:

$$q(x, y) = q'(x, y) + q''(x, y),$$

risulterà per tutti i possibili valori di i:

$$(27) \qquad \int_a^b q''(x, \eta)\, \chi_i(\eta)\, d\eta = 0 ;$$

donde segue che *le funzioni* $q'(x, y)$, $q''(x, y)$ *sono tra loro ortogonali*, ovvero che *le autofunzioni normalizzate del nucleo* $q''(x, y)$ *sono ortogonali a tutte le funzioni* $\chi_i(x)$ *delle serie* (21).

12. Posto:

$$f'(x, y) = \int_a^b p'(x, \xi)\, q'(\xi, y)\, d\xi,$$

risulta:

$$(28) \qquad f_i \int_a^b f'(x, y)\, \chi_i(y)\, dy = f_i \int_a^b \int_a^b p'(x, \xi)\, q'(\xi, y)\, \chi_i(y)\, d\xi\, dy =$$

$$= \frac{f_i}{q_i'} \int_a^b p'(x, \xi)\, \chi_i(\xi)\, d\xi = \frac{f_i}{p_i' q_i'}\, \chi_i(x) = \chi_i(x) ;$$

e se $\chi'(x)$ è una funzione qualsiasi ortogonale alle funzioni $\chi_i(x)$ della serie (21), si avrà:

$$\int_a^b q'(\xi, y)\, \chi'(y)\, dy = 0 ;$$

e quindi ancora:

$$(29) \qquad \int_a^b f'(x, y)\, \chi'(y)\, dy = \int_a^b \int_a^b p'(x, \xi)\, q'(\xi, y))\, \chi'(y)\, d\xi\, dy = 0 .$$

Dalle (28), (29) segue che la funzione $f'(x, y)$ ammette come autofunzioni tutte e sole le funzioni della serie (21) e come corrispondenti autovalori le f_i; quindi essa coincide [1] con la funzione $f(x, y)$.

[1] Lauricella, *Sopra i nuclei reiterati*, loc. cit.

Rammentiamo che le funzioni $p'(x, y)$, $q'(x, y)$ hanno per autofunzioni tutte e sole le funzioni $\chi_i(x)$ della serie (21); per cui, in virtù della (24), *le funzioni* $p''(x, y)$, $q'(x, y)$ *sono ortogonali*, ed in virtù della (27), anche *le funzioni* $q''(x, y)$, $p'(x, y)$ *sono ortogonali.*

Ciò posto, avremo:

$$f(x, y) = \int_a^b p(x, \xi)\, q(\xi, y)\, d\xi =$$

$$= \int_a^b \{p'(x, \xi) + p''(x, \xi)\}\{q'(\xi, y) + q''(\xi, y)\}\, d\xi =$$

$$= \int_a^b p'(x, \xi)\, q'(\xi, y)\, d\xi + \int_a^b p''(x, \xi)\, q''(\xi, y)\, d\xi =$$

$$= f(x, y) + \int_a^b p''(x, \xi)\, q''(\xi, y)\, d\xi;$$

quindi:

$$\int_a^b p''(x, \xi)\, q''(\xi, y)\, d\xi = 0;$$

e in forza della simmetria:

$$\int_a^b q''(x, \xi)\, p''(\xi, x)\, d\xi = 0 .$$

Queste due formole ci dicono che *le funzioni* $p''(x, y)$, $q''(x, y)$ *sono ortogonali*, ossia che *le autofunzioni del nucleo* $p''(x, y)$ *sono ortogonali a quelle del nucleo* $q''(x, y)$.

In virtù di quanto precede si ha che le funzioni della serie (21), le autofunzioni di $p''(x, y)$ e quelle di $q''(x, y)$ insieme prese costituiscono una serie ortogonale Σ.

Riassumendo si ha quindi: *se due funzioni simmetriche* $p(x, y)$, $q(x, y)$ *sono permutabili, esisteranno quattro funzioni simmetriche* $p'(x, y)$, $p''(x, y)$, $q'(x, y)$, $q''(x, y)$ *tali che* $p(x, y) = p'(x, y) + p''(x, y)$, $q(x, y) = q'(x, y) + q''(x, y)$ *e tali ancora che* $p'(x, y)$, $q'(x, y)$ *avranno per autofunzioni tutte e sole le funzioni di una medesima serie ortogonale*, $p'(x, y)$ *sarà ortogonale a* $p''(x, y)$, $q'(x, y)$ *a* $q''(x, y)$, $p'(x, y)$ *a* $q''(x, y)$, $q'(x, y)$ *a* $p''(x, y)$ *e* $p''(x, y)$ *a* $q''(x, y)$; ovvero: *esisterà una serie* Σ *di funzioni ortogonali, la quale conterrà le autofunzioni di* $p(x, y)$ *e quelle di* $q(x, y)$.

La reciproca di questa proposizione è evidente; sicchè *la condizione precedente è necessaria e sufficiente per la permutabilità.*

Si può anche enunciare il seguente teorema: *se tre funzioni simmetriche* $p(x, y)$, $q(x, y)$, $f(x, y)$ *sono legate dalla relazione* (18), *esisterà*

una serie Σ di funzioni ortogonali, la quale conterrà le autofunzioni di $p(x, y)$ e di $q(x, y)$; le autofunzioni di $f(x, y)$ saranno tutte e sole le autofunzioni comuni a $p(x, y)$ ed a $q(x, y)$, e fra i corrispondenti autovalori f_i, p'_i, q'_i sussisterà la relazione: $f_i = p'_i q'_i$.

13. Si può dare il seguente *procedimento per ricercare, date due funzioni simmetriche $p(x, y)$, $q(x, y)$ permutabili fra di loro, una serie di funzioni ortogonali Σ contenente le autofunzioni di $p(x, y)$ e di $q(x, y)$.*

Sia $\varphi_1(x)$, $\varphi_2(x)$ .... la serie delle autofunzioni normalizzate di $p(x, y)$, e $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$, ... la serie delle autofunzioni normalizzate di $q(x, y)$. Si indichi con P″ l'insieme delle funzioni $\varphi_i(x)$ tali che

$$\int_a^b q(x, y)\, \varphi_i(y)\, dy = 0\,,$$

con Q″ l'insieme delle fuuzioni $\psi_i(x)$ tali che

$$\int_a^b p(x, y)\, \psi_i(y)\, dy = 0\,,$$

e con F l'insieme delle autofunzioni normalizzate di

$$f(x, y) = \int_a^b p(x, \xi)\, q(\xi, y)\, d\xi \tag{18}$$

Si avrà:

$$\Sigma = \mathrm{F} + \mathrm{P}'' + \mathrm{Q}''.$$

Per ottenere l'insieme F delle autofunzioni comuni a $p(x, y)$ ed a $q(x, y)$, si può anche operare direttamente sulle $\varphi_i(x)$, ovvero sulle $\psi_i(x)$, senza ricorrere alla funzione $f(x, y)$.

14. Ci si può ancora proporre il quesito di *trovare la più generale funzione simmetrica $q(x, y)$ soddisfacente all'equazione* (18), *supposte note le funzioni simmetriehe $p(x, y)$, $f(x, y)$.*

A tal uopo si indichi con P″ l'insieme delle autofunzioni $\varphi_i(x)$ di $p(x, y)$ tali che:

$$\int_a^b f(x, y)\, \varphi_i(y)\, dy = 0\,,$$

con F l'insieme delle autofunzioni normalizzate di $f(x, y)$, e con R l'insieme delle funzioni ortogonali che rende chiuso l'insieme P″ + F, ossia l'insieme complementare a P″ + F. La funzione $q(x, y)$, avente per auto-

funzioni le funzioni di F ed un insieme qualsiasi di funzioni ortogonali Q″ contenuto in R, e per corrispondenti autovalori un insieme qualsiasi di costanti $q_1, q_2, \ldots$ tali che la serie $\Sigma_i \frac{1}{q_i^2}$ sia convergente [1], sarà la funzione cercata.

15. Infine daremo un metodo diverso da quello precedente (§ 2, n. 6) per scrivere la più generale funzione simmetrica $q(x, y)$ permutabile con una data funzione simmetrica $p(x, y)$.

Si scinda l'insieme delle autofunzioni normalizzate di $p(x, y)$ in gruppi

$$\varphi_1(x), \varphi_2(x), \ldots \varphi_{t_1}(x) \; ; \; \varphi_{t_1+1}, \ldots \varphi_{t_1+t_2}(x) \; ; \ldots$$

tali che

$$p_1 = p_2 = \cdots = p_{t_1} = \pi_1 \, , \, p_{t_1+1} = \cdots = p_{t_1+t_2} = \pi_2 \, , \ldots$$

Si indichino con a_{rs} gli elementi della più generale sostituzione ortogonale di ordine $\tau_1 \leq t_1$; si indichino con $r_1, r_2, \ldots r_{\tau_1}$, τ_1 dei primi t_1 numeri naturali; e si ponga:

$$(30) \qquad \begin{cases} \chi_1(x) = a_{11}\, \varphi_{r_1}(x) + a_{12}\, \varphi_{r_2}(x) + \cdots + a_{1\tau_1}\, \varphi_{r_{\tau_1}}(x), \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \chi_{\tau_1}(x) = a_{\tau_1 1}\, \varphi_{r_1}(x) + a_{\tau_1 2}\, \varphi_{r_2}(x) + \cdots + a_{\tau_1 \tau_1}\, \varphi_{r_{\tau_1}}(x). \end{cases}$$

Operando nel medesimo modo sulle funzioni $\varphi_i(x)$ del secondo gruppo $\varphi_{t_1+1}(x), \ldots \varphi_{t_1+t_2}(x)$, e così seguitando ad operare sulle funzioni dei gruppi seguenti, si otterrà un insieme Φ di funzioni ortogonali $\chi_1(x), \chi_2(x), \ldots$ Si indichi con P″ l'insieme delle funzioni $\varphi_i(x)$ che via via si sono escluse nelle espressioni (30), e con K l'insieme complementare all'insieme $P'' + \Phi$. La funzione $q(x, y)$, avente per autofunzioni le funzioni dell'insieme Φ e inoltre quelle di un insieme qualsiasi contenuto in K, e per corrispondenti autovalori un insieme qualsiasi di costanti $q_1, q_2, \ldots$ tali che la serie $\Sigma_i \frac{1}{q_i^2}$ sia convergente, sarà la funzione cercata.

Catania, Dicembre 1912.

[1] Lauricella, *Sopra i nuclei reiterati*, loc. cit.

Meccanica. — *Sul pendolo a sospensione elastica.* Nota del Corrisp. O. TEDONE.

1. Supponiamo che ad un filo elastico omogeneo di lunghezza l_0, nello stato naturale, sospeso ad uno degli estremi, sia attaccato all'altro estremo un corpo di massa m e di peso, quindi, $P = mg$. Questo sistema che costituisce il nostro pendolo, assume la sua configurazione d'equilibrio stabile secondo la verticale ed, in questa configurazione, indicheremo con T la tensione nei varii punti del filo. Supponiamo che al filo di sospensione sia applicabile la legge di Hooke, di rimanere, col peso P, nei limiti di validità di questa legge e di poter trascurare il peso del filo stesso. Scegliendo allora l'origine delle coordinate nel punto di sospensione e l'asse x verticale e diretto verso il basso, nella posizione d'equilibrio il pendolo sarà disposto secondo l'asse x positivo, T sarà costante ed eguale a P e, chiamando k^2 il modulo di elasticità del filo di sospensione, la lunghezza del pendolo nella configurazione d'equilibrio sarà

$$l = l_0 \left(1 + \frac{P}{k}\right).$$

Il problema di cui vogliamo occuparci è quello della determinazione delle piccole oscillazioni del nostro pendolo intorno alla sua configurazione d'equilibrio. Ricordiamo perciò che, chiamando u, v, w le componenti dello spostamento di un punto del filo di sospensione, a partire dalla sua posizione d'equilibrio, secondo gli assi x, y, z, le funzioni u, v, w di x e t devono soddisfare alle equazioni:

$$(1) \qquad \mu \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = k^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad , \quad \mu \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = P \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \quad , \quad \mu \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = P \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}$$

μ essendo la densità del filo elastico. Inoltre, per $x = 0$, u, v, w devono annullarsi, mentre, per $x = l$, devono soddisfare alle condizioni che si ottengono annullando la risultante della forza d'inerzia del corpo m, del suo peso P e della tensione del filo. Scrivendo queste condizioni e trascurando termini di ordine superiore, si ottengono le condizioni precedenti sotto la forma:

$$(2) \qquad \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \frac{k^2}{m} \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} + g \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \quad , \quad \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + g \frac{\partial w}{\partial t} = 0 .$$

La determinazione di u, v, w si scinde in tre problemi distinti che, dal punto di vista analitico, ne formano uno solo. Ciascuna delle funzioni u, v, w

è determinata completamente dalle condizioni precedenti e dalle condizioni iniziali.

Il problema precedente compare spesso nei libri di elasticità con una interpretazione diversa: vogliamo dire come il problema delle oscillazioni longitudinali di una verga elastica che abbia un estremo fisso, mentre all'altro estremo subisce una percussione. In questa Nota diamo la soluzione completa di esso con formole notevolmente semplici anche pel caso più generale che noi pure consideriamo, in cui il punto di sospensione del pendolo, invece di essere fisso, è assoggettato ad un movimento prestabilito.

2. Prima di passare a risolvere il nostro problema osserviamo che k^2 è sempre un numero grandissimo. Supponiamo che $\frac{k^2}{\mu}$ possa praticamente considerarsi come infinitamente grande. Allora, le accelerazioni dovendo rimanere finite, dev'essere:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0 \quad , \quad u = \bar{u}\, x$$

con $\bar{u}$ funzione soltanto di t che, per le (2), deve soddisfare all'equazione

$$\frac{d^2 \bar{u}}{dt^2} + \frac{k^2}{ml}\bar{u} = 0.$$

Quindi il sistema è capace di una sola oscillazione armonica longitudinale di periodo $\frac{2\pi}{k}\sqrt{ml}$. Ciò, soltanto nel caso in cui m sia paragonabile con k^2; chè se k^2 si può ritenere infinitamente grande anche rispetto ad m, è $\bar{u} = 0$ e il filo elastico si può ritenere praticamente come inestendibile. Sussistono allora soltanto vibrazioni trasversali e queste, se $\frac{\mathrm{P}}{\mu}$ è grandissimo e ci limitiamo a considerare soltanto quelle parallele all'asse y, avvengono secondo la legge $v = \bar{v}x$, con $\bar{v}$ funzione di t soddisfacente alla condizione

$$\frac{d^2 \bar{v}}{dt^2} + \frac{g}{l}\bar{v} = 0.$$

Il nostro pendolo elastico oscilla, in questo caso, come un pendolo semplice ordinario.

3. Ritorniamo ora al caso generale ed occupiamoci del problema delle vibrazioni longitudinali. Ponendo

$$y = \sqrt{\frac{k^2}{\mu}}\, t,$$

dal punto di vista analitico, esso consiste nel determinare la funzione u di x e di t la quale, supposto di aver scelto l'istante $t = 0$ come istante

iniziale, nella porzione della striscia del piano xy limitata dalle rette $x = 0$ ed $x = l$ in cui $y \geq 0$, sia finita e continua, insieme alle derivate prime, e soddisfi all'equazione

1ª
$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0;$$

che, inoltre, sia:

2ª per $x = 0$, $u = 0$,

3ª per $x = l$, $\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + a^2 \frac{\partial u}{\partial x} = 0$, $a^2 = \frac{\mu}{m}$,

4ª per $y = 0$, $0 \leq x \leq l$, $u = f(l - x)$, $\frac{\partial u}{\partial y} = \mathrm{F}(l - x)$,

con $f(l - x)$, $\mathrm{F}(l - x)$ funzioni arbitrarie dell'argomento $l - x$.

Cambiando nella soluzione ottenuta per questo problema, u in v, od in w, e ponendo $\sqrt{\frac{\mathrm{P}}{\mu}}\, t$ al posto di y si ottengono le formole corrispondenti alle vibrazioni trasversali.

Chiameremo il problema precedente problema delle *vibrazioni libere* del pendolo elastico ed, insieme ad esso, considereremo l'altro in cui il punto di sospensione, invece di essere fisso, ha un movimento prestabilito e che chiameremo, invece, problema delle *vibrazioni forzate*. In quest'ultimo caso la condizione 2ª è sostituita dall'altra

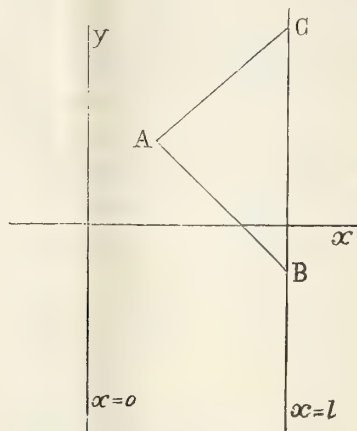
2ª *bis* per $x = 0$, sia $u = \Phi(y)$,

dove $\Phi(y)$ è una funzione data per ogni valore di $y \geq 0$.

Risolviamo dapprima il problema senza por mente alle condizioni iniziali, in modo che la soluzione valga per ogni valore del tempo fra $-\infty$ e $+\infty$.

Questa soluzione s'imposta nel modo migliore prendendo come punto di partenza la formola di Riemann per l'equazione 1ª ottenuta col metodo delle caratteristiche. Se indichiamo con x, y le coordinate di un punto fisso qualunque della striscia compresa fra le rette $x = 0$, $x = l$ e con ξ, η le coordinate correnti di un altro punto della stessa striscia e chiamiamo $\varphi(\eta)$ i valori che assume u sulla retta $x = l$, supposto che $\varphi(\eta)$ sia nota per ogni valore di η, la detta formola di Riemann ci dà subito

$$2\,u(x, y) = \varphi(y + x - l) + \varphi(y - x + l) + \int_{y-x+l}^{y+x-l} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=l} dy,$$

l'integrale essendo esteso al segmento $\overline{BC}$ della retta $x = l$ compreso fra le due caratteristiche dell'equazione 1ª uscenti dal punto $A \equiv (x, y)$ (vedi figura seg.).

Notando quindi che, per la condizione 3ª, $\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=l} = -\frac{1}{a^2}\varphi''(\eta)$, la formola precedente diventa

$$(3) \qquad 2u(x, y) = \varphi(y + x - l) + \varphi(y - x + l) - \\ - \frac{1}{a^2}[\varphi'(y + x - l) - \varphi'(y - x + l)].$$

Questa formola mostra intanto che, nota $\varphi(\eta)$, ossia il movimento dell'estremo libero del filo elastico, per ogni valore del tempo, è contemporaneamente noto, per ogni valore del tempo, il movimento di ogni altro punto del filo elastico.

Però la funzione $\varphi(\eta)$ non può scegliersi ad arbitrio. Scegliendo la soluzione del nostro problema sotto la forma (3), la condizione 3ª è identicamente soddisfatta, ma affinchè sia soddisfatta la condizione 2ª dev'essere

$$\text{I)} \qquad a^2[\varphi(y - l) + \varphi(y + l)] - \varphi'(y - l) + \varphi'(y + l) = 0$$

per ogni valore di y, nel caso delle vibrazioni libere, mentre, nel caso delle vibrazioni forzate, dev'essere

$$\text{I')} \qquad a^2[\varphi(y - l) + \varphi(y + l)] - \varphi'(y - l) + \varphi'(y + l) = 2a^2\Phi(y).$$

4. Nota $\varphi(\eta)$ e rappresentate, come prima, con $u_0 = f(l - x)$, $\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_0 = F(l - x)$ le condizioni iniziali del movimento del nostro sistema,

le funzioni f e F saranno determinate dalle formole:

$$
(4) \qquad \begin{cases} 2f(x) = \varphi(x) + \varphi(-x) + \dfrac{1}{a^2}[\varphi'(x) - \varphi'(-x)], \\ 2F(x) = \varphi'(x) + \varphi'(-x) + \dfrac{1}{a^2}[\varphi''(x) - \varphi''(-x)]. \end{cases}
$$

Il problema più importante è però l'inverso del precedente, quello cioè in cui sono date le condizioni iniziali e ci si propone, con l'aiuto, naturalmente, della I), ovvero della I'), di determinare la funzione φ. Integriamo perciò la seconda delle (4), aggiungiamola, quindi, una volta, alla prima, ed un'altra volta sottragghiamola. Troviamo così le due equazioni:

$$
\text{II)} \qquad \begin{cases} \varphi'(x) + a^2\varphi(x) = a^2\left[\int_0^x F(x)\,dx + f(x)\right] + F(0), \\ \varphi'(-x) - a^2\varphi(-x) = a^2\left[\int_0^x F(x)\,dx - f(x)\right] + F(0). \end{cases}
$$

Queste equazioni determinano $\varphi(x)$ nell'intervallo $-l \leq x \leq l$, mentre la I) permette allora di determinare la stessa funzione in ogni altro intervallo successivo o precedente di ampiezza $2l$, se siamo nel caso delle vibrazioni libere. Nel caso delle vibrazioni forzate è la I') che permette di raggiungere lo stesso scopo

5. Prima di passare a dare le formole di risoluzione generali del nostro problema, fermiamoci un momento a considerare le oscillazioni armoniche di cui è capace il nostro sistema. Per ognuna di tali oscillazioni si deve poter soddisfare a tutte le condizioni del problema dando alla funzione φ la forma

$$
(5) \qquad \varphi(y) = e^{ky\sqrt{-1}}.
$$

Nel caso quindi delle vibrazioni libere, a causa della I), k dev'essere radice dell'equazione (equazione nella frequenza)

$$
(6) \qquad \operatorname{cotg}(kl) = \frac{k}{a^2};
$$

nel caso, invece, delle vibrazioni forzate, nel qual caso vale la I'), si richiede che k non soddisfi alla (6) e che $\Phi(y)$ sia proporzionale a $\varphi(y)$. Viceversa se k_i è radice della (6), nel caso delle vibrazioni libere, se non soddisfa a questa equazione, nel caso delle vibrazioni forzate, e $\Phi(y)$ è la parte reale o il coefficiente dell'immaginario di $e^{ky\sqrt{-1}}$, determinando opportunamente le condizioni iniziali, il nostro sistema compirà delle oscillazioni armoniche. Supponendo, in particolare,

$$
\varphi(y) = \cos ky,
$$

la corrispondente soluzione del nostro problema sarà

$$u = \left[\cos k(l - x) - \frac{k}{a^2} \operatorname{sen} k(l - x) \right] \cos ky$$

che, per $x = 0$, si annulla o resta proporzionale a $\cos ky$ a seconda che k soddisfa, o no, alla (6), e corrisponderà alle condizioni iniziali:

$$f(x) = \cos(kx) - \frac{k}{a^2} \operatorname{sen}(kx) \quad , \quad F(x) = 0 \quad (^1).$$

6. Passiamo ora a dare la soluzione generale del nostro problema, limitandoci alla determinazione di $\varphi(y)$, per $y \geqq 0$ e mettendoci nel caso delle vibrazioni forzate di cui il problema delle vibrazioni libere è un caso particolare. Poniamo perciò:

$$(7) \qquad \begin{cases} \varphi_m(y) = \varphi(y + 2ml) \ , \ \varphi_0(y) = \varphi(y) \ ; \\ \Phi_m(y) = \Phi(y + 2ml) \ , \ \Phi_0(y) = \Phi(y) \\ \mathfrak{D} \varphi_m(y) = \dfrac{d\varphi_m}{dy} + a^2\varphi_m \quad , \quad \mathrm{D} \varphi_m(y) = \dfrac{d\varphi_m}{dy} - a^2\varphi_m \end{cases}$$

e supponiamo che in $\varphi_m(y)$, $\Phi_m(y)$, l'argomento varii soltanto fra 0 e $2l$. Con queste posizioni, abbiamo subito dalla 1'), per qualunque valore di m

$$(8) \qquad \mathfrak{D} \varphi_m(y) = \mathrm{D} \varphi_{m-1}(y) + 2\, a^2 \Phi_m(y - l).$$

Cambiando, nella relazione precedente, m in i, eseguendo poi sui due membri l'operazione $\mathfrak{D}^{i-1} \mathrm{D}^{m-i}$ e sommando, rispetto ad i, da 1 ad m, si trova

$$(8') \qquad \mathfrak{D}^m \varphi_m(y) = \mathrm{D}^m \varphi_0(y) + 2a^2 \sum_1^m {}_i\, \mathfrak{D}^{i-1} \mathrm{D}^{m-i} \Phi_i(y - l).$$

(1) Nel caso particolare considerato le II) si riducono ad una sola equazione. Se chiamiamo k_i, con $i = 1, 2, \ldots$, le infinite radici dell'equazione (6), questa equazione trasforma le infinite funzioni non ortogonali $\cos k_i y$ nelle infinite funzioni ortogonali, relative all'intervallo $0 - l$, $\cos k_i x - \frac{k_i}{a^2} \operatorname{sen} k_i x$ e trasforma, più in generale una somma o serie convergente $\Sigma A_i \cos k_i y$ nella somma o serie convergente

$$\Sigma A_i \left[\cos k_i x - \frac{k_i}{a^2} \operatorname{sen} k_i x \right].$$

Queste osservazioni suggeriscono le considerazioni seguenti. Una serie convergente come $\Sigma A_i \cos k_i y$ può rappresentare una funzione arbitraria, soltanto però in un intervallo di ampiezza l, se le k_i sono le infinite radici dell'equazione $\operatorname{sen}(k_i l) = 0$, od anche se esse sono le infinite radici della (6). Nasce quindi la quistione, di importanza teorica e pratica evidente e, per la soluzione della quale, non mi è riuscito di rintracciare una via generale soddisfacente: Supposto che le k_i sieno le infinite radici di una data equazione trascendente, qual'è il più grande intervallo in cui la serie precedente può rappresentare una funzione arbitraria e, data questa funzione, come si determinano i coefficienti A_i?

Dalla I) stessa abbiamo ancora

$$\mathfrak{D}\varphi_0(y+l) = \mathrm{D}\varphi_0(y-l) + 2\,a^2\Phi(y)$$

e quindi, supponendo $0 \leq y \leq l$ e tenendo conto della seconda delle II),

$$\mathfrak{D}\varphi_0(y+l) = a^2\left[\int_0^{l-y} \mathrm{F}(\eta)\,d\eta - f(l-y)\right] + \mathrm{F}(o) + 2\,a^2\Phi(y)\,.$$

Se dunque introduciamo una funzione $\mathrm{U}(y)$, definita nell'intervallo $0 - 2l$, dalle condizioni:

$$\mathrm{U}(y) = a^2\left[\int_0^{y} \mathrm{F}(\eta)\,d\eta + f(y)\right] + \mathrm{F}(o)\,, \tag{9}$$

per $0 \leq y \leq l$, e

$$\mathrm{U}(y) = a^2\left[\int_0^{2l-y} \mathrm{F}(\eta)\,d\eta - f(2l-y)\right] + \mathrm{F}(o) + 2\,a^2\Phi(y-l)\,, \tag{9'}$$

per $l \leq y \leq 2l$, si potrà scrivere

$$\mathfrak{D}\varphi_0(y) = \mathrm{U}(y)\,. \tag{8''}$$

La funzione $\mathrm{U}(y)$ è una funzione nota e continua per $y = l$ a causa della condizione

$$f(l) = \Phi(o)\,.$$

Le (8') e (8'') ci permettono di scrivere

$$\mathfrak{D}^{m+1}\varphi_m(y) = \mathrm{D}^m\,\mathrm{U}(y) + 2\,a^2\sum_1^m{}_i\,\mathfrak{D}^i\,\mathrm{D}^{m-i}\,\Phi_i(y-l) \tag{11}$$

e questa equazione dà, per $\varphi_m(y)$,

$$\varphi_m(y) = e^{-a^2y}\left\{\mathrm{Y}_m + \frac{1}{m!}\int_0^y (y-\eta)^m\,e^{a^2\eta}\left[\mathrm{D}^m\mathrm{U}(\eta) + \right.\right. \tag{12}$$

$$\left.\left. + 2\,a^2\sum_1^m{}_i\,\mathfrak{D}^i\,\mathrm{D}^{m-i}\,\Phi_i(\eta-l)\right]d\eta\right\}\,,$$

dove Y_m rappresenta un polinomio di grado m in y che dev'essere determinato in modo che le φ_m soddisfino alla (8) e, per $y=0$, si riduca a $\varphi_{m-1}(2l)$. Sostituendo effettivamente le espressioni (12) delle $\varphi_m(y)$, nella (8) si trova subito che dev'essere

$$\mathrm{Y}'_m = \mathrm{Y}'_{m-1} - 2\,a^2\,\mathrm{Y}_{m-1} +$$

$$+ \frac{y^{m-1}}{(m-1)!}\left[\mathrm{D}^{m-1}\mathrm{U}(\eta) + 2\,a^2\sum_1^{m-1}{}_i\,\mathfrak{D}^i\,\mathrm{D}^{m-i-1}\,\Phi_i(\eta-l)\right]_{\eta=0}$$

$$- \frac{2\,a^2}{(m-1)!}\int_0^y (y-\eta)^{m-1}\,e^{a^2\eta}\,\mathfrak{D}^m\Phi_m(\eta-l)\,d\eta + 2\,a^2\,e^{a^2y}\,\Phi_m(y-l)$$

e, con delle integrazioni per parti, l'equazione precedente si riduce anche a

$$(13)\quad Y'_m = Y'_{m-1} - 2a^2 Y_{m-1} + 2a^2 \sum_0^{m-1}{}_i \frac{y^i}{i!} |\mathfrak{D}^i \Phi_{m-1}(\eta)|_{\eta=l} +$$

$$+ \frac{y^{m-1}}{(m-1)!}\left[D^{m-1}U(y) + 2a^2 \sum_1^{m-1}{}_i \mathfrak{D}^i D^{m-i-1}\Phi_i(\eta - l)\right]_{\eta=0}.$$

Questa formola permette di calcolare successivamente le Y_m ricordando che Y_m, per $y=0$, si riduce a $\varphi_{m-1}(2l)$ e notando che $Y_0 = f(o)$.

7. Supponiamo, come caso particolare, che sia $\Phi(y) = 0$ e che quindi il punto di sospensione del pendolo sia fisso, mentre il suo movimento è determinato da una piccola velocità V comunicata alla massa m. La funzione $U(y)$ si riduce, in questo caso, a

$$U(y) = F(o) = V$$

e la formola (12) diventa, mutando il significato di Y_m,

$$\varphi_m(y) = e^{-a^2 y} Y_m + (-1)^m \frac{V}{a^2}$$

con

$$Y'_m = Y'_{m-1} - 2a^2 Y_{m-1},$$

$$Y_m(o) = \varphi_{m-1}(2l) + (-1)^{m-1}\frac{V}{a^2} \quad , \quad Y_0 = \frac{-V}{a^2}.$$

Per Y_m si trova facilmente l'espressione generale

$$Y_m = Y_m(o) + \sum_1^{m-1}{}_i Y_i(o) \sum_1^{m-i+1}{}_j (-1)^j \binom{m-i}{j-1} (2a^2)^j \frac{y^j}{j!}.$$

Formole solo poco più complicate si ottengono se, oltre a $\Phi(y) = 0$, è $F(x) = 0$ ed il movimento del pendolo è determinato da un piccolo spostamento del sistema dalla posizione di equilibrio, in modo che sia $f(x) = \alpha x$.

8. Consideriamo infine il caso in cui il punto di sospensione del pendolo, essendo, p. es., collegato con un braccio di un diapason che emette un tono determinato, esegua delle oscillazioni di ampiezza e frequenza note. Otteniamo questo caso supponendo che $\Phi(y)$ sia proporzionale alla parte reale od al coefficiente dell'immaginario di $e^{\sqrt{-1}\,k(y-\alpha)}$, k ed α essendo due costanti. Supponiamo, per comprendere i due casi contomporaneamente e per maggiore semplicità, che sia

$$\Phi(y) = e^{\sqrt{-1}\,ky}.$$

Avremo allora

$$\sum_{1}^{m} {}_i\, \mathfrak{D}^{i-1}\, D^{m-i}\, \Phi_i(y-l) =$$

$$= \frac{[(\sqrt{-1}+a^2)\, e^{2\sqrt{-1}\,kl}]^m - (\sqrt{-1}\,k-a^2)^m}{(\sqrt{-1}\,k+a^2)\, e^{2\sqrt{-1}\,kl} - (\sqrt{-1}\,k-a^2)}\, e^{\sqrt{-1}\,k(y+l)}\,,$$

a meno che k non soddisfi alla (6) e non annulli quindi il denominatore del secondo membro, nel quale caso questo secondo membro acquista forma indeterminata e va sostituito con l'espressione

$$m\,(\sqrt{-1}\,k+a^2)^m\, e^{\sqrt{-1}\,k(y+2ml-l)}\,.$$

Comunque sieno assegnate le condizioni iniziali del nostro problema, possiamo sempre supporre questo spezzato in due parti in modo che nella prima parte le condizioni iniziali sieno le date ed il punto di sospensione sia fisso, mentre nella seconda parte sieno nulli gli spostamenti e le velocità iniziali ed il punto di sospensione esegua il movimento assegnato. Ci è lecito dunque supporre, nella nostra quistione, $f(x)=F(x)=0$ e volendo soddisfare anche alla condizione $\Phi(o)=f(l)$ bisognerà scegliere per soluzione di essa quella che si ottiene prendendo, nelle formole che andiamo a costruire, sempre il coefficiente dell' immaginario.

Nella ipotesi fatta sarà:

$$U(y)=0\,,\quad \text{per}\quad 0 \leq y \leq l\,.$$

$$U(y)=2\,a^2\, e^{\sqrt{-1}\,(k-l)}\,,\quad \text{per}\quad l \leq y \leq 2l\,.$$

Cambiando il significato del polinomio Y_m ed indicando con A_m una costante che ha però valori diversi a seconda che è $0 \leq y \leq l$, ovvero $l \leq y \leq 2l$, potremo scrivere

$$\varphi_m(y) = e^{-a^2 y}\, Y_m + A_m\, e^{\sqrt{-1}\,ky}\,.$$

Nel caso, p. es., in cui $0 \leq y \leq l$ e k soddisfa alla (6) è

$$A_m = 2\,m\,a^2\, e^{\sqrt{-1}\,k(2m-1)l}\,.$$

Il polinomio Y_m, dovendo soddisfare alla (8), dev'essere ora scelto in modo che sia

$$Y'_m = Y'_{m-1} - 2\,a^2\, Y_m \quad,\quad Y_0 = 0 \quad,\quad Y_m(o) = \varphi_{m-1}(2l) - A_m$$

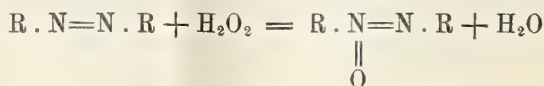
e quindi

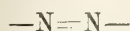
$$Y_m = Y_m(o) + \sum_{1}^{m-1} {}_i\, Y_i(o) \sum_{1}^{m-i+1} {}_j\, (-1)^j \binom{m-i}{j-1} (2\,a^2)^j\, \frac{y^j}{j!}\,.$$

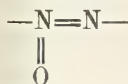
Com' era da aspettarsi $\varphi_m(y)$ col crescere di m cresce indefinitamente se k soddisfa alla (6).

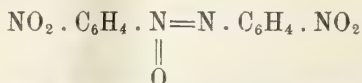
Chimica. — *Sopra i poliazossicomposti* (¹). Nota del Socio A. Angeli.

Dopo di avere stabilito che l'ossidazione degli azoderivati ad azocomposti, per mezzo dell'acqua ossigenata in soluzione acetica:

$$R.N{=}N.R + H_2O_2 = R.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N.R + H_2O$$

è di carattere generale, ho cercato di estendere la reazione da me scoperta a quelle sostanze che contengono nella loro molecola più azogruppi:

$$-N{=}N-$$

Finora erano noti composti nei quali era contenuto uno solo dei residui caratteristici degli azossicomposti:

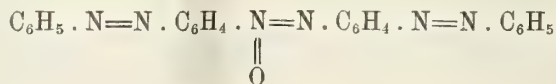
$$-\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N-$$

ed anche nella sintesi in cui si poteva attendersi la formazione di poliazossicomposti, come nell'azione degli alcali sul parabinitrobenzolo, come prodotto finale si otteneva solamente il derivato:

$$NO_2.C_6H_4.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N.C_6H_4.NO_2$$

In vista delle nuove isomerie da me recentemente riscontrate in questa classe di sostanze, presentava un particolare interesse il poter preparare derivati che nella loro molecola contenessero un maggiore numero di azossigruppi, e perciò ho iniziate subito alcune esperienze dirette a questo scopo, vale a dire ho sottoposto all'azione dell'acqua ossigenata i paliazoderivati, che naturalmente ho scelto fra i più semplici o più facilmente accessibili.

I termini presi in esame furono l'azocomposto:

$$C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.N{=}N.C_6H_5,$$

ottenuto seguendo le prescrizioni di Mills (²) ed il prodotto:

$$C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N.C_6H_4.N{=}N.C_6H_5$$

(¹) Lavoro eseguito nel R. Istituto di Studî Superiori in Firenze.
(²) Journal of the Chemical Society, *67*, 929.

che ancora non si conosceva (¹). Esso venne preparato facendo reagire l'alcoolato sodico sopra il paranitroazobenzolo:

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2$$

di Angeli e Alessandri.

In entrambi i casi l'ossidazione è proceduta in modo netto e perciò sono facilmente arrivato ai nuovi termini che cercava.

Bisazossibenzolo

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_5 .$$

Il disazobenzolo di Mills venne sospeso in molto acido acetico glaciale e riscaldando a b. m. si aggiunge acqua ossigenata al 30 %, in eccesso (peridrol Merck). Il colore bruno del liquido va facendosi sempre più chiaro e dopo qualche ora di riscaldamento è diventato giallo. Per raffreddamento il tutto si rapprende in un magma di lamine gialle, splendenti, che vennero raccolte alla pompa e lavate con acqua.

Il prodotto seccato a 100° è purissimo e fonde a 155°.

Gr. 0,1600 di sostanza diedero, cc. 23,3 di azoto a 10° e 765^{mm}.

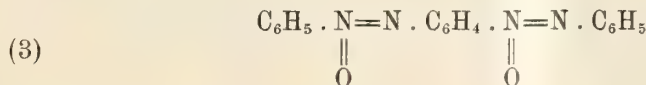
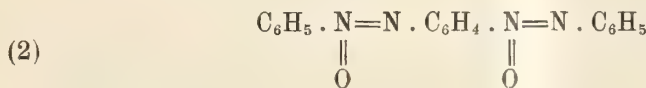
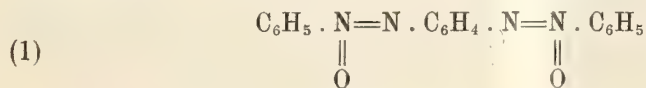
In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{14}N_4O_2$
N	17,67	17,61

Conformemente a quanto venne esposto nei precedenti lavori sopra questo argomento, trattandosi di un azoderivato simmetrico, erano possibili tre forme di azossiderivati, prescindendo dai casi di stereoisomeria:

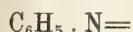
$$(1)\quad C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_4 . N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_5$$

$$(2)\quad C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_4 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_5$$

$$(3)\quad C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_4 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_5$$

e per decidere quale delle tre forme spettasse al composto da me ottenuto, l'ho trattato nel modo più volte descritto con bromo, a freddo ed in pre-

(¹) Nei trattati viene riferito che una sostanza di questa forma venne ottenuta ancora molti anni or sono da Janowsky (Beilstein, vol. IV, pag. 1350); ma in seguito alle ricerche di Werner e Stiasny (Berliner Berichte, *32*, 3256), che hanno trovate inesatte quasi tutte le esperienze del Janowsky, tale sostanza venne cancellata dalla letteratura (Beilstein, Supplemento IV, pag. 996).

senza di una piccola quantità di limatura di ferro. Come è noto, un atomo di bromo in posizione para entra per ogni residuo:

$$C_6H_5 . N=$$

contenuto nella molecola del prodotto da cui si parte.

La nuova sostanza ha fornito un *bibromoderivato* e perciò al bisazossibenzolo spetta con tutta probabilità la forma (3).

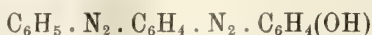
Il bibromoderivato si separa da benzolo bollente in cristalli gialli che fondono verso 200°.

gr. 0,1397 di sostanza diedero c. c. 13,9 di azoto a 11°,5 e 759^{mm}.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{12}N_4O_2Br_2$
N	11,92	11,77

Il biazossibenzolo per trattamento con acido solforico concentrato, sia per un'ora a b. m. ovvero per 12 ore a temperatura ordinaria, fornisce un prodotto che in parte è solubile in benzolo. Da questo solvente si separa in laminette dai riflessi metallici giallo verdi che a 185° fondono in un liquido rosso. Negli alcali si scioglie con colorazione rosso bruna e senza dubbio si tratta del paraossiazocomposto:

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4(OH)$$

gr. 0,1522 di sostanza diedero c. c. 23,9 di azoto a 15°,5 e 769^{mm}.

In 100 parti:

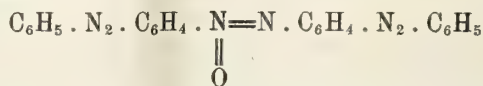
	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{14}N_4O$
N	18,80	18,54

Nella trasposizione di Wallach perciò in questo caso è avvenuto anche un processo di riduzione, come nel caso del parabromoazossibenzolo che assieme all'ossiazocomposto fornisce il parabromoazobenzolo.

La parte insolubile in benzolo è costituita da una polvere quasi nera che negli alcali si scioglie con colorazione rosso granato; è insolubile in tutti i solventi e per questa ragione non ci fu ancora possibile di ottenerla allo stato di purezza. Molto probabilmente è il parabiossicomposto:

$$(HO) . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4 . (OH).$$

L'*azossicomposto*:

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5$$

venne preparato come si è detto prima facendo agire l'alcoolato sodico sopra il paranitroazobenzolo.

A tale scopo si sciolgono 2 gr. di sodio in 30 c. c. di alcool assoluto ed al liquido si aggiungono 70 c. c. di alcool ordinario e 3 gr. del nitro-

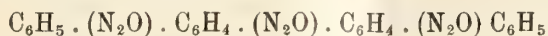
composto. Dapprima si forma una massa bruna semifluida, dalla quale per ebollizione a b. m. si separano pagliette cristalline colorate in rossastro. Dopo quattro ore di ebollizione si distilla l'alcool, al residuo si aggiunge acqua ed il prodotto che si separa viene ricristallizzato alcune volte dal benzolo bollente. Si ottengono laminette rosse che fondono verso 215°.

gr. 0,1458 di sostanza diedero c. c. 25,7 di azoto a 12°,2 e 765^{mm}.

In 10 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{24}H_{18}N_6O$
N	21.2	20,7

Per preparare il *triazossibenzolo*

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4 . (N_2O)\ C_6H_5$$

si sospende in acido acetico glaciale bollente l'azossiderivato finamente polverizzato, allo scopo di aumentarne la superficie, essendo quasi insolubile e quindi si aggiunge acqua ossigenata al 30 %, riscaldando a b. m.

In questo caso l'ossidazione procede molto lenta, tanto che sono necessarî diversi giorni di riscaldamento, aggiungendo di quando a quando nuove quantità di acqua ossigenata. Il colore del liquido anche in questo caso va facendosi man mano più chiaro, e quando la polvere sospesa ha assunto l'aspetto di laminette giallo dorate la reazione si può considerare come finita.

Allora si raccoglie il prodotto su filtro alla pompa, si lava con acqua e si ricristallizza più volte da benzolo bollente. Si ottengono così cristalli d'un giallo dorato, dotati di vivo splendore che fondono a 230°; mantenendo questa temperatura, dopo pochi istanti il liquido intorbida, perde la sua mobilità e poi verso 240° torna limpido e si osserva sviluppo gassoso.

gr. 0,1575 di sostanza diedero c. c. 25,6 di azoto a 13° e 757^{mm}.

In 100 parti:

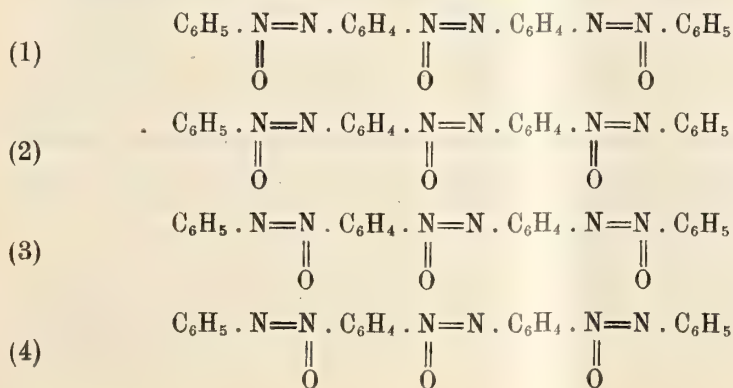
	Trovato	Calcolato per $C_{24}H_{18}N_6O_3$
N	19.32	19,18

Evidentemente per questa sostanza sono possibili quattro forme isomere:

$$(1)\quad \begin{array}{ccccccccccccc} C_6H_5 . & N & = & N & . C_6H_4 . & N & = & N & . C_6H_4 . & N & = & N & . C_6H_5 \\ & \| & & & & \| & & & & & & \| & \\ & O & & & & O & & & & & & O & \end{array}$$

$$(2)\quad \begin{array}{ccccccccccccc} C_6H_5 . & N & = & N & . C_6H_4 . & N & = & N & . C_6H_4 . & N & = & N & . C_6H_5 \\ & \| & & & & \| & & & & \| & & & \\ & O & & & & O & & & & O & & & \end{array}$$

$$(3)\quad \begin{array}{ccccccccccccc} C_6H_5 . & N & = & N & . C_6H_4 . & N & = & N & . C_6H_4 . & N & = & N & . C_6H_5 \\ & & & \| & & \| & & & & & & \| & \\ & & & O & & O & & & & & & O & \end{array}$$

$$(4)\quad \begin{array}{ccccccccccccc} C_6H_5 . & N & = & N & . C_6H_4 . & N & = & N & . C_6H_4 . & N & = & N & . C_6H_5 \\ & & & \| & & \| & & & & \| & & & \\ & & & O & & O & & & & O & & & \end{array}$$

Anche in questo caso lo studio dell'azione del bromo ha permesso di decidere quale sia la formola più probabile che spetta al nuovo composto.

La (1) non doveva reagire con questo reattivo, le (2) e (3) a parità di condizioni potevano fornire un derivato monoalogenato, dalla (4) invece era da aspettarsi un bibromocomposto. A questo scopo la sostanza venne trattata a freddo con piccola quantità di bromo in presenza di un po' di limatura di ferro; dopo alcuni minuti si aggiunge eccesso di soluzione di anidride solforosa per eliminare il bromo che non ha reagito ed il prodotto si ricristallizza dal benzolo bollente, in cui è poco solubile. Nel benzolo rimangono sciolti altri prodotti che non abbiamo ancora studiati.

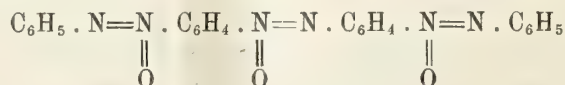
Si ottiene così una polvere gialla, microcristallina che si decompone verso 265°. È un *bibromoderivato.*

gr. 0,1071 di sostanza diedero cc. 12,5 di azoto a 16° e 757^{mm}.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{24}H_{16}N_6O_3Br_2$
N	13,73	14,10

Al nuovo composto con grande probabilità spetta quindi la formola (4)

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . \underset{\displaystyle O}{\overset{}{N}}{=}N . C_6H_4 . \underset{\displaystyle O}{N}{=}N . C_6H_4 . \underset{\displaystyle O}{N}{=}N . C_6H_5 \end{array}$$

Anche il triazossibenzolo per azione dell'acido solforico concentrato subisce la trasposizione di Wallach; dopo breve tempo, a b. m., il liquido si colora intensamente in azzurro e versando in acqua si separa una sostanza che negli alcali si scioglie con colorazione rossa, e che ancora non abbiamo esaminata.

Nel seguente specchietto sono riuniti alcuni caratteri dei tre azossicomposti

	Azossibenzolo	Bisazossibenzolo	Triazossibenzolo
Punto fusione	36°	155°	230°
Colore	giallo chiaro	giallo intenso	giallo dorato
Con H_2SO_4 a 100° si colora	rosso aranciato	violetto	azzurro
Con bromo fornisce . . .	bromoderivato	bibromoderivato	bibromoderivato

Nell'esecuzione di queste ricerche preliminari, e che perciò comunico con tutto riserbo, ho avuto per collaboratore il dott. Bruno Valori al quale porgo i miei ringraziamenti.

Patologia vegetale. — *A proposito di una Nota del dott.* LIONELLO PETRI *sulla morìa dei castagni (mal dell'inchiostro).* Nota del Socio GIOVANNI BRIOSI e di RODOLFO FARNETI.

Intorno alla « morìa dei castagni » noi abbiamo pubblicato quattro Note, la prima nel 1907, l'ultima nel 1911 (¹).

In questa era detto che stavamo allestendo il lavoro definitivo il quale sarebbe uscito corredato di nove tavole illustrative, di già stampate

Stiamo ora completando la detta Memoria che vedrà presto la luce; e della quale ha ritardato la pubblicazione il fatto che alcune delle ricerche non erano ancora terminate, alcuni dei problemi della biologia del parassita, causa della malattia, non eravamo riusciti per anco a chiarire completamente.

Non saremmo per ciò ritornati a parlare della *morìa* ora, cioè prima di aver completato il nostro lavoro, se il signor dott. Lionello Petri non avesse esso pure voluto entrare nel campo del *male dell'inchiostro* con due Note testè pubblicate nei Rendiconti dell'Accademia dei Lincei (²).

Il Petri, benchè non lo dica in modo esplicito, conferma nella parte sostanziale quanto da noi è stato trovato, come ripete molte cose da altri precedentemente affermate, così che non è il caso di prendere ad esaminare tutto quanto egli ivi espone.

Crediamo peraltro opportuno fino da ora rilevare alcune delle sue affermazioni e chiarire il metodo col quale ad esse è pervenuto.

Nelle Note sopra citate noi abbiamo dimostrato:

1) che l'infezione dei castagni non ha luogo nelle radici, come da tutti prima si riteneva, ma bensì nella parte aerea della pianta, dalla quale alle radici poi scende;

(¹) *Sulla morìa dei castagni* (*mal dell'Inchiostro*). — Prima Nota di Giovanni Briosi e Rodolfo Farneti. Atti dell'Ist. Bot. dell'Università di Pavia; ser. II, vol. XIII pag. 291 e seg. Luglio 1907. — *Intorno alla causa della morìa dei castagni* (*mal dell'Inchiostro*) *ed ai mezzi per combatterla.* Seconda Nota preliminare di Giovanni Briosi e Rodolfo Farneti. Ivi. vol. XIV, pag. 47 e seguenti. Giugno 1909. — *La morìa dei castagni* (*mal dell'inchiostro*); *osservazioni critiche ad una nota dei Signori Griffon e Maublanc.* Nota di Giovanni Briosi e Rodolfo Farneti. Ivi vol. XV, pag. 43 e seguenti. Dicembre 1910. — *Nuove osservazioni intorno alla morìa dei castagni* (*mal dell'inchiostro*) *e la sua riproduzione artificiale.* Quarta Nota preliminare di Giovanni Briosi e Rodolfo Farneti. Ivi vol. XIV pag. 327 e seguenti. Giugno 1911.

(²) *Ricerche della malattia del castagno detta dell'Inchiostro.* Nota di L. Petri. Rend. della R. Acc. dei Lincei; vol. XXI ser, 5ª, 2° sem. fasc. 11°. Dicembre 1912. *Ulteriori ricerche sulla malattia del castagno detta dell'Inchiostro.* Nota di L. Petri. Ivi. Dicembre 1912.

2) che di conseguenza, essa nemmeno incomincia nelle estremità radicali ove sono le micorize (come alcuni ritenevano) per procedere verso il tronco, ma segue la via inversa;

3) che essa è dovuta ad una micosi, od infezione crittogamica, dei rami, del tronco e delle radici.

Il Petri, tutto questo implicitamente riconosce, come anche ammette che i castagni colpiti al pedale dal *Coryneum* (la crittogama alla cui azione noi abbiamo attribuito la causa della malattia) disseccano rapidamente in pochi giorni, come dice che il *Coryneum* sembra essere il principale agente diretto di disseccamento della chioma dei castagni colpiti dal *mal dell' inchiostro*, nei rami dei quali esso produce le caratteristiche strisce cancerose longitudinali da noi descritte.

Dopo peraltro avere ammesso tutte questo, il Petri, contrariamente a quanto noi abbiamo dimostrato, afferma che il *mal dell' inchiostro* è dovuto ad un'altra crittogama: all'*Endothia radicalis* De Not.

Secondo l'Autore, esiste un'infezione nella regione del « colletto » dei castagni malati, dalla quale rapidamente si diffonde in senso centrifugo, infezione che non sarebbe prodotta dal *Coryneum*.

Egli dice: « Quando questo fungo (il *Coryneum*) attacca una giovine « pianta al pedale, l' infezione resta localizzata. Per quanto essa sia la causa « immediata del disseccamento dell'albero, rappresenta un fenomeno che è « subordinato ad una precedente infezione al colletto ». E quando nelle piante malate il Petri non può escludere la presenza del *Coryneum*, allora egli afferma che vi sono « almeno due infezioni separate, una alla base del « tronco e delle radici più grosse (*Endothia*), l' altra sui rami minori (*Co-« ryneum*). La prima, ascendente, precede sempre la seconda, discendente. « Mentre quest'ultima attacca di preferenza i rami ancora giovani, l' altra « predilige il tronco e i grossi rami, diffondendosi spesso attraverso il du-« rame ».

« Il micelio di questo fungo (*Endothia radicalis*) si sviluppa spesso », seguita l'autore, « nel legno vecchio dei rami, progredendo verso l'estremità « di questi. Per tale particolare localizzazione esso può restare circondato « per lunghi tratti da un involucro di tessuti viventi, costituiti dall'alburno « e dalla corteccia. Questi rami, che solo apparentemente sono sani, vengono « sovente attaccati dal *Coryneum* ».

In conclusione, secondo il Petri, la *morìa dei castagni* è dovuta ad infezione della regione del colletto, infezione prodotta dall'*Endothia radicalis*; ed il *Coryneum* non è la causa determinante della malattia, ma, tutt'al più, un semplice epifenomeno.

Dopo peraltro aver fatto queste decise affermazioni, l' autore più oltre diviene meno esplicito e più dubitativo, poichè scrive: « L'azione dell'*En-« dothia* che precede e forse rende possibile quella del *Coryneum*, determina

« anche, molto probabilmente, l'infezione delle piante al colletto e nelle « grosse radici ».

Ed ecco la dimostrazione che di tutto ciò dà l'autore: « Dalla base « del tronco e delle radici più grosse è stato isolato un micelio che, per i « caratteri presentati in coltura, è riferibile alla *Endothia radicalis* . . . ».

Come l'autore ha isolato un tale micelio? Da materiale preso alla base di qualunque albero, sia sano, sia malato, si possono ottenere in colture micelii, non di uno solo, ma di parecchi, anzi di molti, funghi saprofiti!

Poco dopo l'autore afferma: « Anche dalla base del tronco e delle grosse « radici di questi castagni è stata isolata l'*Endothia radicalis* ».

Non si comprende bene peraltro se l'autore abbia isolato in realtà il fungo sul tronco e sulle radici, oppure un frammento di micelio (come aveva detto prima) od una spora, che si sia poi rivelata colla germinazione di appartenere all'*Endothia radicalis*. Era, questa, cosa da chiarire perchè se fosse stato un frammento di micelio od una spora, poteva trattarsi di un semplice caso fortuito, che nulla dice o prova.

In realtà, a quanto sembra, il Petri non ha mai trovato direttamente nei castagni malati l'*Endothia* nè al colletto nè sulle radici; infatti scrive: « In tutti i castagni colpiti dal male dell'inchiostro che io ho potuto esami« nare non ho mai trovato fruttificazioni di *Endothia* sulle radici, per quanto la « sua presenza vi sia dimostrata dalle colture ». E più oltre: « Il micelio « dell'*Endothia* nelle radici non si trova che a breve distanza dal tronco ».

« In molti casi ho potuto accertare la presenza dell'*Endotha* in grazia « delle colture, non perchè ne avessi trovate le fruttificazioni all'esterno degli « organi attaccati »; e ciò ripete di nuovo più sotto.

Ora, chi potrebbe negare che da materiale preso alla base di tronchi e di grosse radici di castagno non si possa ottenere in colture un micelio riferibile per i suoi caratteri colturali all'*Endothia radicalis*, dal momento che l'*Endothia radicalis* è tale saprofita che si rinviene non solo sul castagno, ma anche in molte specie appartenenti ai generi *Aesculus, Alnus, Carpinus, Corylus, Fagus, Juglans, Quercus*, e non solo in Europa, ma altresì nell'Asia, nell'America boreale e nell'Australia? Tale fatto quindi non può avere alcun valore dimostrativo.

È strano poi che il dott. Petri non rinvenga mai le fruttificazioni della *Endothia* sulle radici dei castagni malati, mentre dalle ricerche del dottore Pantanelli, suo compagno di laboratorio, risulta che « l'*Endothia radicalis* « si trova con abbastanza frequenza allo stato ascoforo nei castagneti del « Lazio; non però sui rami alti nè sul tronco, ma bensì sulle radici e pre« cisamente su le radici messe allo scoperto da franamenti del suolo » [1].

[1] *Su la supposta origine del canero americano del castagno.* Nota di E. Pantanelli, Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, vol. XXI, serie 5ª, sem. 2°, fasc. 12°, dicembre 1912.

Se le fruttificazioni dell'*Endothia* si trovano di frequente nei castagni sani del Lazio, a maggior ragione il Petri le avrebbe dovute trovare sopra gli alberi che egli ritiene affetti dal *male dell'inchiostro*, se veramente la *Endothia* fosse, come egli vuole, la causa di tale malattia. Ma il dott. Petri è guardingo e poco dopo soggiunge: « Non è ancora dimostrato che l'*Endo-* « *thia radicalis* si trovi sempre in tutti i castagni affetti dal *male dell'in-* « *chiostro* ».

E qualora, pure, nei castagni presi dalla *morìa* si trovasse sempre il micelio dell'*Endothia radicalis*, resterebbe ancora da dimostrare che questo fungo è veramente un parassita e che è capace di produrre la morte di rami, di radici, di tronchi e di alberi interi, con la sintomologia del *male dello inchiostro.*

Per quanto riguarda il parassitismo dell'*Endothia radicalis*, il Petri dichiara di avere con picnospore tentato inoculazioni su rami, fusti e radici di castagni coltivati in vaso, ma di non avere ottenuto alcuna apprezzabile alterazione.

Che l'*Endothia radicalis* non sia un parassita temibile lo provano altresì le osservazioni e le ricerche sperimentali degli autori che si sono occupati di tale argomento.

Lo Shear, per esempio, pure volendo dimostrare l'identità per i caratteri morfologici dell'*Endothia parasitica* d'America [1] e l'*Endothia radicalis* nostrale, è costretto ad ammettere che fra le due specie esiste una grande differenza d'ordine biologico, cioè il parassitismo della prima ed il saprofitismo della seconda, da lui constatato nell' Italia settentrionale e nella Svizzera meridionale e comprovato altresì con opportune esperienze [2].

Anche il dott. Pantanelli ha trovato che i castagni sulle cui radici trovasi l'*Endothia radicalis,* « non mostrano di soffrire », soggiungendo, inoltre, che è « dubbio se le radici morrebbero per il solo attacco dell'*Endothia* ».

E dalle prove sperimentali istituite per vedere se la nostrale *Endothia* potesse comportarsi come parassita, il Pantanelli pure ha ottenuto resultanze negative.

Che il nostro *Coryneum perniciosum* non sia invece un vero parassita è impossibile dubitare; il semplice esame di alberi malati lo mostra all'evidenza. Ma del suo parassitismo noi abbiamo avuto anche la conferma sperimentale, poichè inoculammo un grosso castagno nell'Orto Botanico di Pavia, sanissimo in tutte le sue parti, comprese le radici, ed il *Coryneum* ripro-

[1] L'*Endothia parasitica* è la causa di una grave malattia dei castagni in America; ma il quadro clinico di questa malattia è ben diverso da quello del *male dell'Inchiostro.*

[2] C. L. Shear, *The chestnut Blight fungus,* Phytopathology, vol. II, n. 5, october 1912, pag. 211.

dusse il male, con tutta la sua sintomologia. Di *Endothia radicalis*, sul castagno da noi inoculato (unico nel nostro Orto), non si vide mai alcuna traccia nè prima nè dopo l'esperimento, il che dimostra all'evidenza come non sia punto necessaria l'ipotetica, preventiva azione dell'*Endothia*, come immagina il Petri, perchè [1] il *Coryneum* incominci l'opera sua distruttrice.

Il dott. Petri afferma altresì di non avere trovato sempre il nostro *Coryneum* sopra i castagni malati. Ciò non può recare meraviglia. Il Gibelli, osservatore attentissimo, che per molti anni studiò la *morìa* dei castagni, pure non lo ha mai osservato; ed in Francia, dove la malattia è stata anche oggetto di studio da parte di micologi e fitopatologi eminenti (Planchon, De Seynes, Mangin, Prilleux, Delacroix, Griffon, ecc.), non si era mai rinvenuto prima delle nostre pubblicazioni.

Che il quadro patognomonico della *morìa* talvolta si complichi per la concomitanza dell'azione di altri funghi ed in particolar modo per quella del male del rotolo che talvolta affètta i castagni, lo abbiamo chiaramente affermato nelle nostre precedenti pubblicazioni, ma noi riconfermiamo tuttora che in qualunque modo si manifesti la malattia, qualunque sia il suo decorso, è sempre il *Coryneum* l'agente che la determina, e che il suo micelio invade non solo la corteccia ma spesso anche il legno tanto dei rami quanto del tronco e delle radici, scendendo alle volte per esso più rapidamente che per la corteccia stessa, precorrendo così la necrosi corticale.

Il micelio del *Coryneum* è così caratteristico che non si può confondere con altri, specie pei suoi rami secondarî non settati e tanto esili che spesso non arrivano a misurare un micro e mezzo di diametro.

Fra legno e corteccia è vero che qualche volta si osservano interruzioni nella necrosi, ma in questi casi ciò significa: o che siamo di fronte a diversi focolai d'infezione non arrivati a congiungersi fra loro, o che si tratta di uno dei casi eccezionali ai quali abbiamo accennato nella nostra quarta Nota.

In tali casi l'interruzione è solo apparente, ed il male allora si interna nel legno e per esso comunica ed affiora a tratti. Di ciò si può facilmente persuadere spaccando il tronco e le radici (nelle quali il fenomeno dell'interruzione superficiale è anche più frequente), come diremo meglio nel lavoro definitivo.

Il dott. Petri anche afferma che i cancri prodotti dal *Coryneum* non scendono più in basso dei rami di terzo e quarto ordine: anche qui l'autore non è nel vero.

[1] Che le piante di castagno non siano malate prima che abbia luogo l'attacco del *Coryneum*, lo prova anche il fatto che, facendo sezioni in corrispondenza di cancri giovanissimi, si trova che l'amido è scomparso dai tessuti di già invasi dal micelio del *Coryneum* stesso, mentre nei tessuti circostanti non ancora infetti, le cellule ne rigurgitano; ed altrettanto osservasi nei grossi rami e nelle radici.

Noi all'ultima mostra di Firenze avevamo esposto un lungo e grosso ramo di castagno di 60 cm. di circonferenza, nel quale si vedeva la striscia livida del cancro (cosparsa dalle pustole del *Coryneum*) la quale dall'estremità scendeva fino alla base; ed avremmo potuto esporre grossi alberi (se fosse stato possibile e facile il trasportarli) nei quali la striscia cancerosa si sarebbe potuta seguire lungo i rami e tutto il tronco fino alle radici; e ciò senza interruzione e senza che nessuna *Endothia* salisse al suo incontro per aiutarla a scendere. Anche nei grossi castagni che sopra un lato del tronco presentano una striscia longitudinale di corteccia morta o di legno denudato, come fossero stati percossi dal fulmine, non è difficile constatare come l'origine del cancro si trovi od all'estremità di uno o di più rami, od in punti intermedî di essi, ove cioè ebbe luogo l'attacco del *Coryneum*.

La malattia in questi casi ha decorso assai lento, e se l'albero è ancor vivo ed il male è sceso sino al pedale, non è difficile vedere, in corrispondenza della striscia cancerosa che ha raggiunto il terreno, le radici morte col caratteristico marciume nero, mentre le radici del settore opposto, non ancora infetto, possono continuare a vivere, e vanno morendo di mano in mano che il male si allarga.

Anche non pochi fatti si possono osservare in natura che parlano contro un costante iniziale attacco al colletto, come vuole il Petri; citiamone uno, l'ultimo da noi osservato. In Valle Freddana, alla sinistra della strada per Comaiore, un vecchio contadino, che la pensava diversamente dagli altri, ci additava una specie di oasi di parecchi ettari, formata da una rigogliosa polloneta dell'età di venti anni circa, posta nel mezzo di una plaga nella quale i castagni erano stati tutti distrutti dal male. Vi era una selva, diceva, che fu tagliata a raso, quando si vide che i rami incominciavano a seccare, ed all'intorno i castagni perivano. Ora, se il male provenisse sempre dalle radici o dalla regione del colletto, come mai se le vecchie ceppe fossero state malate, come vuole il Petri, avrebbero potuto continuare a vivere e riprodurre la polloneta?

Concludendo: le prove addotte dal dott. Petri, d'una infezione ascendente dal colletto dovuta all'*Endothia radicalis* De Not., non sono attendibili; l'*Endothia radicalis* è un fungo *saprofita* che si rinviene sopra numerose e differentissime specie arboree in tutte le parti del mondo; essa si potrebbe tutto al più ritenere come un debole parassita delle ferite con azione limitatissima, quantunque le esperienze fatte finora questo nemmeno confermino; il *Coryneum* non ha bisogno che un altro fungo predisponga gli alberi al suo attacco, nè vi sono due infezioni distinte; cosicchè noi riconfermiamo, nonostante quello che ha stampato il dott. Petri, tutto quanto intorno alla *morìa dei castagni* abbiamo nelle nostre precedenti pubblicazioni affermato.

Matematica. — *Un problema di eliminazione.* Nota del dottore L. ORLANDO, presentata dal Corrispondente A. DI LEGGE.

Siano

$$x = \varphi(t) \qquad y = \psi(t) \tag{1}$$

due funzioni continue della variabile t in un intervallo (t_0, T). Noi diremo d'aver risoluto il problema dell'eliminazione di t quando avremo potuto scrivere un'equazione

$$\mathrm{F}(x, y) = 0, \tag{2}$$

valida per ogni coppia x, y che simultaneamente verifica le (1). Se φ e ψ fossero funzioni razionali (anche fratte), allora la funzione risultante (per esempio nella forma di Sylvester) risolverebbe il problema.

Ma qui siamo in un'ipotesi assai più larga: supponiamo soltanto la continuità di φ e ψ; e pertanto il problema si presenta sostanzialmente più difficile, visto che non possiamo ricorrere a quelle considerazioni d'algebra che rendono piuttosto agevole la formazione della funzione risultante. Un'estensione sarebbe sempre possibile quando si trattasse di funzioni date dal rapporto di due serie di potenze, ma richiederebbe lunghe ed acute disamine sugli algoritmi infiniti, che ne risulterebbero. Qui seguiremo una altra via.

L'insieme dei punti (x, y), che verificano le (1), è un insieme evidentemente *chiuso* (è anche continuo, ma a noi basta la sua qualità d'essere chiuso). Assunto ad arbitrio, nel piano x, y, un punto ξ, η, consideriamo la funzione

$$\mathrm{R}(\xi, \eta) = \sqrt{(\xi - \varphi)^2 + (\eta - \psi)^2}\,.$$

Questa funzione avrà, per ogni punto fisso ξ, η, un minimo assoluto $f(\xi, \eta)$. Questo minimo geometricamente s'interpreta come la distanza del punto x, y dalla *curva* (1).

Consideriamo la funzione $f(\xi, \eta)$ delle due variabili ξ, η. Se ξ ed η, rispettivamente poste in luogo di x, y nelle (1), le verificano, allora $f(\xi, \eta)$ si annulla, nè può evidentemente annullarsi in altri punti. La funzione $f(x, y)$ è dunque una delle risultanti (2) che noi cercavamo.

Il segno del radicale (3) può formare oggetto di eleganti considerazioni, che si riattaccano ad una magistrale trattazione contenuta nei primi capitoli dell'Analisi di Jordan. Si potrebbe imporre che in un punto molto remoto il radicale abbia un determinato segno, per esempio negativo, e che

sopra ogni poligonale muti di segno tutte le volte che la poligonale è traversata dalla curva continua.

Un altro modo di decidere siffatte questioni potrebbe essere quello di considerare per ogni punto ξ, η l'*angolo visuale* della curva. L'angolo visuale si può definire, come di consueto (valendosi del ds), se le (1) sono *à variation bornée*; ma si può anche svincolare dal ds, quando se ne intendano gli elementi come variazioni della funzione $\operatorname{arctang} \frac{y}{x}$. E allora, chiamando $\alpha(\xi, \eta)$ l'angolo visuale dal punto ξ, η, potremo scrivere

$$f(\xi, \eta) = \mathrm{R}(\xi, \eta)\left[\alpha(\xi, \eta) - \pi\right],$$

assumendo R costantemente positivo, e chiamando punti *interni* quelli per i quali $f(\xi, \eta)$ risulta positiva, ed *esterni* quelli per i quali risulta negativa. In caso di punti doppî, si potranno chiamare punti *interni d'ordine* ν quelli per i quali $\alpha - \pi$ supera $2(\nu - 1)\pi$.

La trattazione precisa ed esauriente di queste considerazioni può essere un esercizio gradito e profittevole per chi conosca la trattazione di Jordan. Le presenti considerazioni interessano anche i dominî limitati da linee non continue, come quella linea che ha recentemente descritta la signorina Pia Nalli nei Rendiconti del Circolo matematico di Palermo.

Matematica. — *Un'osservazione sulle serie di potenze.* Nota del dott. L. Orlando, presentata dal Corrisp. A. Di Legge.

Matematica. — *Sul problema degli isoperimetri.* Nota di Leonida Tonelli, presentata dal Socio S. Pincherle.

Chimica tecnologica. — *Il freddo nella conservazione delle olive.* Nota del prof. G. Sani, presentata dal Socio G. Koerner.

Le precedenti Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Meccanica celeste. — *Prime conseguenze di una recente teoria della gravitazione: le disuguaglianze secolari.* Nota di G. Pavanini, presentata dal Socio T. Levi-Civita.

1. In una recente Nota [1], che ebbi l'onore di presentare all'Accademia, mi proposi di studiare il problema dei due corpi nel campo gravitazionale Einstein-Abraham. Ottenni delle equazioni approssimate fino al secondo ordine rispetto al rapporto fra la velocità dei corpi e quella di propagazione della luce, esenti da complicazioni funzionali, e tali da mettere in evidenza quanto c'è di diverso dal caso limite ordinario di una propagazione istantanea.

Nella Nota presente mi propongo di dedurre le principali conseguenze cui si perviene nello studio del problema indicato. A tale scopo, partendo dalle equazioni accennate, ricavo quelle che reggono il moto relativo, e, per renderne espressive le conseguenze salienti, interpreto i termini addizionali che vi si presentano come componenti di una forza perturbatrice della quale determino gli effetti col metodo classico della variazione delle costanti arbitrarie.

Le disuguaglianze secolari che in tal guisa ottengo dipendono non soltanto dal moto relativo dei due corpi, ma anche, in modo essenziale, dal loro movimento assoluto: circostanza questa manifestamente assai poco soddisfacente, per una teoria che, almeno inizialmente, era stata concepita per estendere alla gravitazione il principio di relatività. In base a tale teoria, l'assoluto, cacciato dallo schema elettromagnetico, riapparirebbe proprio là dove, colla meccanica classica, era scomparso da secoli.

Del resto, se non questi, altri inconvenienti della teoria suaccennata devono essere apparsi agli stessi Autori, poichè essi tendono a modificarne la struttura [2] (mantenendo certe relazioni fisiche che il principio di relatività ha fatto intravedere, ma rinunciando alla primitiva accezione del principio stesso).

2. *Equazioni del moto relativo.* — Nella Nota citata prendemmo in esame il moto di due corpi, designati, come le loro masse, con m ed m_0 e di coordinate (riferite ad un sistema di assi fissi) ξ, η, ζ ; ξ_0, η_0, ζ_0.

[1] *Prime conseguenze d'una recente teoria della gravitazione.* Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XXI, 2° sem. 1912.

[2] Cfr. per es. Abraham, *Una nuova teoria della gravitazione,* Nuovo Cimento, ser. VI, fasc. 12, 1912

In base alla teoria della gravitazione proposta dal sig. Abraham, e suggerita dal principio di relatività, abbiamo ottenuto per i due corpi rispettivamente le equazioni:

$$
(1) \begin{cases}
\xi'' = - f m_0 \dfrac{\xi - \xi_0}{r^3} + \dfrac{1}{c_0^2} \dfrac{f m_0}{r^2} \times \\
\qquad \times \left\{ \dfrac{\xi - \xi_0}{r} \left(- \dfrac{2 f m_0}{r} + v^2 - \dfrac{v_0^2}{2} + \dfrac{3}{2} v_{0r}^2 \right) + \xi' v_r + (\xi' - \xi_0') v_{0r} \right\}, \\
\eta'' = - f m_0 \dfrac{\eta - \eta_0}{r^3} + \dfrac{1}{c_0^2} \dfrac{f m_0}{r^2} \times \\
\qquad \times \left\{ \dfrac{\eta - \eta_0}{r} \left(- \dfrac{2 f m_0}{r} + v^2 - \dfrac{v_0^2}{2} + \dfrac{3}{2} v_{0r}^2 \right) + \eta' v_r + (\eta' - \eta_0') v_{0r} \right\}, \\
\zeta'' = - f m_0 \dfrac{\zeta - \zeta_0}{r^3} + \dfrac{1}{c_0^2} \dfrac{f m_0}{r^2} \times \\
\qquad \times \left\{ \dfrac{\zeta - \zeta_0}{r} \left(- \dfrac{2 f m_0}{r} + v^2 - \dfrac{v_0^2}{2} + \dfrac{3}{2} v_{0r}^2 \right) + \zeta' v_r + (\zeta' - \zeta_0') v_{0r} \right\};
\end{cases}
$$

e

$$
(1') \begin{cases}
\xi_0'' = f m \dfrac{\xi - \xi_0}{r^3} - \dfrac{1}{c_0^2} \dfrac{f m}{r^2} \times \\
\qquad \times \left\{ \dfrac{\xi - \xi_0}{r} \left(- \dfrac{2 f m}{r} + v_0^2 - \dfrac{v^2}{2} + \dfrac{3}{2} v_r^2 \right) + \xi_0' v_{0r} - (\xi' - \xi_0') v_r \right\}, \\
\eta_0'' = f m \dfrac{\eta - \eta_0}{r^3} - \dfrac{1}{c_0^2} \dfrac{f m}{r^2} \times \\
\qquad \times \left\{ \dfrac{\eta - \eta_0}{r} \left(- \dfrac{2 f m}{r} + v_0^2 - \dfrac{v^2}{2} + \dfrac{3}{2} v_r^2 \right) + \eta_0' v_{0r} - (\eta' - \eta_0') v_r \right\}, \\
\zeta_0'' = f m \dfrac{\zeta - \zeta_0}{r^3} - \dfrac{1}{c_0^2} \dfrac{f m}{r^2} \times \\
\qquad \times \left\{ \dfrac{\zeta - \zeta_0}{r} \left(- \dfrac{2 f m}{r} + v_0^2 - \dfrac{v^2}{2} + \dfrac{3}{2} v_r^2 \right) + \zeta_0' v_{0r} - (\zeta' - \zeta_0') v_r \right\}.
\end{cases}
$$

In esse è

$$r^2 = (\xi - \xi_0)^2 + (\eta - \eta_0)^2 + (\zeta - \zeta_0)^2,$$

c_0 valore corrente della velocità della luce, e v, v_r; v_0, v_{0r} rappresentano le velocità dei due corpi m ed m_0 e le loro componenti secondo la retta (e nel verso) $m_0 m$.

Poniamo ora

$$\xi - \xi_0 = x \quad , \quad \eta - \eta_0 = y \quad , \quad \zeta - \zeta_0 = z ;$$

cosicchè x, y, z sono le coordinate di m riferite ad un sistema di assi paralleli agli assi fissi ed aventi l'origine in m_0. Ne segue

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 .$$

Indichiamo con V la velocità relativa di m rispetto ad m_0, e con V_r la sua componente secondo la congiungente i due corpi.

Poniamo ancora

$$(2) \quad \begin{cases} P = \dfrac{1}{2c_0^2 r^3} \Big\{ -\dfrac{4}{r} f^2(m_0^2 + m^2) + f(2m_0 - m)(V^2 + 2V \times v_0) + \\ \qquad\qquad + k^2(v_0^2 + 3v_{0r}^2) + 3fmV_r(V_r + 2v_{0r}) \Big\} , \\ Q = \dfrac{f}{c_0^2 r^2} \{ (m_0 - m) V_r + (2m_0 - m) v_{0r} \} , \\ R = \dfrac{1}{c_0^2 r^2} (fm_0 V_r + k^2 v_{0r}) , \end{cases}$$

(nelle quali è $k^2 = f(m_0 + m)$); e

$$(3) \quad \begin{cases} L = Px + Qx' + R\xi_0' , \\ M = Py + Qy' + R\eta_0' , \\ N = Pz + Qz' + R\zeta_0' . \end{cases}$$

Le equazioni del moto di m rispetto ad m_0 si ottengono sottraendo le (1′) dalle (1); esse sono adunque

$$(4) \qquad x'' + \frac{k^2}{r^3} x = L \quad , \quad y'' + \frac{k^2}{r^3} y = M \quad , \quad z'' + \frac{k^2}{r^3} z = N .$$

Confrontando le (4) con le equazioni ben note del moto ellittico si deduce che L, M, N possono essere considerate quali componenti della forza perturbatrice conseguenza della legge di attrazione risultante dalle vedute del sig. Abraham. Queste componenti, oltre che dagli elementi del moto relativo, dipendono anche da quelli del moto assoluto.

3. *Componenti* S, T, W *della forza perturbatrice.* — Allo scopo di determinare gli effetti di tale forza perturbatrice, ci serviremo delle equazioni che dànno le variazioni delle costanti arbitrarie. Per l'uso di tali equazioni necessita conoscere le componenti della forza stessa secondo la direzione del raggio vettore (S), della normale a questo raggio contenuta nel piano dell'orbita osculatrice (T), e della normale a questo piano (W).

Indicheremo i coseni degli angoli che queste direzioni formano con gli assi x, y, z a norma dello specchietto

	x	y	z
S	α	β	γ
T	α'	β'	γ'
W	α''	β''	γ''

Essendo L, M, N le componenti della forza perturbatrice secondo gli assi x, y, z, risulta:

$$S = L\alpha + M\beta + N\gamma ,$$
$$T = L\alpha' + M\beta' + N\gamma' ,$$
$$W = L\alpha'' + M\beta'' + N\gamma'' .$$

Per esprimere in forma definitiva S, T, W ricordiamo che, rappresentando, come al solito, con e, p, e w l'*eccentricità*, il *parametro dell'orbita*, e l'*anomalia vera*, si ha

$$(5) \qquad r = \frac{p}{1 + e \cos w} \quad , \quad \frac{dw}{dt} = \frac{k\sqrt{p}}{r^2} .$$

Di più se con A, B, C; $-A_1$, $-B_1$, $-C_1$ indichiamo i valori di α, β, γ rispettivamente per $w = 0$ e $w = \frac{\pi}{2}$, allora

$$\alpha = \frac{x}{r} = A \cos w - A_1 \operatorname{sen} w ,$$

$$\beta = \frac{y}{r} = B \cos w - B_1 \operatorname{sen} w ,$$

$$\gamma = \frac{z}{r} = C \cos w - C_1 \operatorname{sen} w :$$

inoltre

$$\alpha' = \frac{\partial \alpha}{\partial w} \quad , \quad \beta' = \frac{\partial \beta}{\partial w} \quad , \quad \gamma' = \frac{\partial \gamma}{\partial w} .$$

(È noto poi che $\alpha'', \beta'', \gamma''$ non dipendono dall'anomalia vera).

In base a queste formole ed alle (3) otteniamo

$$(6) \qquad \begin{cases} S = Pr + QV_r + Rv_{0r} , \\ T = Q\dfrac{k\sqrt{p}}{r} - R(\lambda \operatorname{sen} w - \mu \cos w) , \\ W = R\nu , \end{cases}$$

nelle quali λ, μ, ν sono le componenti di v_0 secondo gli assi del nuovo sistema quando questo occupa la posizione perielia.

Se teniamo presente ancora che

$$(7)\qquad \begin{cases} \mathrm{V} = \dfrac{k^2}{p}(1 + e^2 + 2e\cos w), \\ \mathrm{V}_r = \dfrac{ke}{\sqrt{p}}\,\mathrm{sen}\,w, \\ v_{0r} = \lambda\cos w + \mu\,\mathrm{sen}\,w, \end{cases}$$

potremo senz'altro considerare le quantità S, T, W come funzioni esplicite dell'anomalia vera.

4. *Disuguaglianze secolari.* — Per la determinazione di queste disuguaglianze partiremo dalle note equazioni che dànno le variazioni delle costanti arbitrarie, equazioni che per maggiore chiarezza trascriviamo [1]:

$$\frac{da}{dt} = \frac{2a^3}{k\sqrt{p}}\left(e\,\mathrm{sen}\,w\,\mathrm{S} + \frac{p}{r}\mathrm{T}\right),$$

$$\frac{de}{dt} = \frac{\sqrt{p}}{k}\left\{\mathrm{sen}\,w\,\mathrm{S} + (\cos u + \cos w)\,\mathrm{T}\right\},$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{r}{k\sqrt{p}}\cos\eta\,\mathrm{W},$$

$$\mathrm{sen}\,\varphi\frac{d\theta}{dt} = \frac{r}{k\sqrt{p}}\,\mathrm{sen}\,\eta\,\mathrm{W},$$

$$e\frac{d\varpi}{dt} = 2e\,\mathrm{sen}^2\frac{\varphi}{2}\frac{d\theta}{dt} + \frac{\sqrt{p}}{k}\left\{-\cos w\,\mathrm{S} + \left(1 + \frac{r}{p}\right)\mathrm{sen}\,w\,\mathrm{T}\right\},$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{2r}{k\sqrt{p}}\mathrm{S} + (1 - \sqrt{1 - e^2})\frac{d\varpi}{dt} + 2\sqrt{1 - e^2}\,\mathrm{sen}^2\frac{\varphi}{2}\frac{d\theta}{dt}.$$

In queste equazioni è noto che $a, \varphi, \theta, \varpi, \varepsilon, \eta, u$ rappresentano rispettivamente il *semi-grand'asse*, l'*inclinazione*, la *longitudine del nodo*, la *longitudine del perielio*, la *longitudine media all'epoca* 0, *l'argomento della latitudine*, e l'*anomalia eccentrica*. Sappiamo ancora che

$$\eta = g + w \quad \mathrm{e} \quad \cos u = \frac{\cos w + e}{1 + e\cos w}.$$

Per fare un assaggio delle conseguenze alle quali siamo condotti dalla teoria di cui ci occupiamo potremo supporre λ, μ, ν come delle quantità

[1] Cfr. ad es. Tisserand, *Mécanique céleste*, tom. I, pag. 433.

costanti [1]. Allora sostituendo nelle equazioni soprascritte i valori di S, T, W dati dalle (6), ed assumendo w come variabile di integrazione (avendo presente a tale scopo le (5) e le (7)), con facile calcolo, integrando e tenendo conto dei soli termini secolari, otteniamo le disuguaglianze:

$$
(8)\quad \left\{
\begin{aligned}
\delta a &= -\frac{a^3 e f m_0}{c_0^2 k \sqrt{p^3}} \lambda w, \\
\delta e &= \frac{\lambda}{c_0^2 e^2} \left\{ 2(1-e^2)\mu - \frac{3e^2-2}{2k\sqrt{p}} e f m_0 \right\} w, \\
\delta \varphi &= -\frac{\nu}{c_0^2 e^2} \left\{ \cos g\lambda + \operatorname{sen} g \left(\mu + \frac{e f m_0}{k\sqrt{p}} \right) \right\} w, \\
\operatorname{sen}\varphi\, \delta\theta &= -\frac{\nu}{c_0^2 e^2} \left\{ \operatorname{sen} g\lambda - \cos g \left(\mu + \frac{e f m_0}{k\sqrt{p}} \right) \right\} w, \\
\delta \varpi &= \operatorname{tang}\frac{\varphi}{2}\, \delta\theta + \frac{1}{2 c_0^2 e^4} \left\{ \frac{4e^4}{k^2 p} f^2 (m_0^2 + m^2) - \frac{2e^4}{p} f m_0 + \right. \\
&\qquad \left. + \frac{e(e^2-2)\mu}{\sqrt{p}} f m_0 + (2-e^2)(\lambda^2 - \mu^2) \right\} w, \\
\delta \varepsilon &= (1 - \sqrt{1-e^2})\, \delta\varpi + \sqrt{1-e^2} \operatorname{tg}\frac{\varphi}{2}\, \delta\theta + \\
&\qquad + \frac{2}{c_0^2 k^2 e^2} \left\{ \frac{4e^2}{p} f^2 (m_0^2 + m^2) - \frac{5k^2 e^2}{p} f m_0 - \right. \\
&\qquad \left. - \frac{k e \mu}{\sqrt{p}} f (7 m_0 + 3m) + 4k^2 (\lambda^2 - \mu^2) \right\} w.
\end{aligned}
\right.
$$

Dall'esame di questi valori rimane confermato che le disuguaglianze secolari dipendono dagli elementi del moto assoluto. Risultato questo che, oltre ad esser poco confortante (come osservammo) per la nuova teoria, ci impedisce, anche, di misurarne gli effetti in qualche pratica applicazione.

5. *Disuguaglianze secolari in casi speciali.* — Allo scopo di rendere espressivi i risultati conseguiti, esaminiamo a quali conclusioni siamo condotti nell'ipotesi che la velocità del sistema dei due corpi abbia direzioni particolari, oppure sia sensibilmente nulla. Il baricentro di detto sistema noi immagineremo si confonda col corpo maggiore [2].

[1] È quello che fanno anche Lehmann-Filhès ed Hepperger nei loro studî reletivi agli effetti dovuti alla velocità di propagazione della gravitazione. Cfr. *Astronomische Nachrichten*, n. 2630; e *Sitzungsberichte der k. k. Ak. der Wiss.* [Mathematiche Classe], Vienna, 1888.

[2] Ciò è acconsentito, in prima approssimazione, per esempio nel caso del moto di un corpo del sistema planetario.

Consideriamo quattro casi:

1°) *La velocità del sistema sia diretta secondo l'asse maggiore*, sia cioè $\mu = \nu = 0$. Allora dalle (8) si deduce: $\delta\varphi = \delta\theta = 0$ e

$$\delta a = -\frac{a^3 e\lambda}{c_0^2 k \sqrt{p^3}} f m_0 w,$$

$$\delta e = \frac{(2 - 3e^2)\lambda}{2 c_0^2 e^2 k \sqrt{p}} f m_0 w,$$

$$\delta\varpi = \frac{1}{c_0^2}\left\{\frac{2}{k^2 p} f^2(m_0^2 + m^2) - \frac{f m_0}{p} + \frac{2 - e^2}{2e^4}\lambda^2\right\} w.$$

Da queste relazioni risulta che se $\lambda > 0$ (cioè la velocità del sistema è diretta verso il perielio) è sempre $\delta a < 0$, nel mentre δe è positiva o negativa a seconda che $e^2 < \frac{2}{3}$ (come avviene per tutti i corpi del sistema planetario) o $e^2 > \frac{2}{3}$. I due corpi finiranno quindi a cadere uno sull'altro, ma con un movimento che, in relazione al valore di e, tende a divenire rettilineo o circolare.

Se la velocità del sistema è invece diretta verso l'afelio ($\lambda < 0$), esaminando i valori di δa e δe si conclude che i due corpi si allontanano indefinitamente descrivendo una traiettoria che va assumendo una forma circolare o rettilinea a seconda che è $e^2 < \frac{2}{3}$ o $e^2 > \frac{2}{3}$.

In ogni caso (almeno finchè l'orbita osculatrice conserva carattere ellittico) l'asse dell'orbita è soggetto ad uno spostamento continuo nel senso del moto del corpo minore.

2°) *La velocità del sistema abbia la direzione dell'asse minore*, si abbia cioè $\lambda = \nu = 0$. Allora dalle (8) otteniamo: $\delta a = \delta e = \delta\varphi = \delta\theta = 0$ e

$$\delta\varpi = \frac{1}{c_0^2}\left\{\frac{2}{k^2 p} f^2(m_0^2 + m^2) - \frac{1}{p} f m_0 + \frac{(e^2 - 2)\mu}{2e^3\sqrt{p}} f m_0 + \frac{e^2 - 2}{2e^4}\mu^2\right\} w.$$

In questo caso adunque la forza perturbatrice considerata ha solo per effetto di spostare l'asse dell'orbita, spostamento che, almeno per $\mu > 0$ e $e^2 \leq 2$, è diretto nel senso del moto di m.

3°) *La velocità del sistema sia diretta secondo la perpendicolare al piano dell'orbita*: perciò $\lambda = \mu = 0$, $\delta a = \delta e = 0$, e

$$\delta\varphi = -\frac{\nu f m_0}{c_0^2 e k \sqrt{p}} \operatorname{sen} g w,$$

$$\operatorname{sen}\varphi\, \delta\theta = \frac{\nu f m_0}{c_0^2 e k \sqrt{p}} \cos g w,$$

$$\delta\varpi = \operatorname{tg}\frac{\varphi}{2}\delta\theta + \frac{f}{c_0^2 p}\left\{\frac{2f(m_0^2 + m^2)}{k^2} - m_0\right\} w.$$

Abbiamo così uno spostamento continuo solo nella posizione dell'orbita, spostamento che varia a seconda del verso della velocità del sistema, ed anche dal valore delle diverse costanti.

4°) *La velocità del sistema si consideri nulla*, sia cioè $\lambda = \mu = \nu = 0$. In questo caso si avvertono variazioni secolari solo nella longitudine del perielio, per la quale abbiamo

$$\delta\varpi = \frac{f}{c_0^2 p} \left\{ \frac{2f(m_0^2 + m^2)}{k^2} - m_0 \right\} w \,.$$

Questa espressione dipende unicamente dal valore corrente della velocità della luce, e quindi dalla velocità di propagazione dell'attrazione. Nel caso di Mercurio in un secolo si ha $\delta\varpi = 14''.52$.

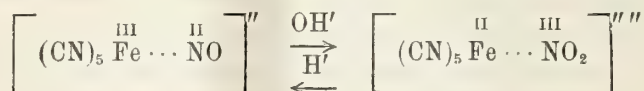
Chimica. — *Sulla reazione del nitroprussiato con l'acetone* [1]. Nota di Livio Cambi, presentata dal Socio A. Angeli.

La reazione cromatica del nitroprussiato con l'acetone in presenza di alcali venne proposta da Legal e Le Nobel [2] fino dal 1883. Questa reazione come era noto anche allora [3], non è affatto specifica per l'acetone: essa viene fornita con variazioni di colore più o meno spiccate non solo da altri chetoni e da aldeidi, ma anche da varie sostanze di natura diversa. Per opera di Belá v. Bittó [4] e del Denigès [5] la reazione venne studiata sistematicamente nei varî gruppi di composti.

La reazione si compie allorchè il nitroprussiato reagisce con la sostanza organica all'istante in cui si rende alcalina la soluzione: l'alcali in generale viene aggiunto al nitroprussiato dopo il composto organico o contemporaneamente ad esso.

Il meccanismo della reazione di Legal è tuttora incognito.

Il nitroprussiato, come venne stabilito dalle ricerche di K. A. Hoffmann [6] si trasforma in nitritoferropentacianuro per azione degli alcali: reazione reversibile per opera degli acidi:

$$\left[(CN)_5 \overset{III}{Fe} \cdots \overset{II}{NO}\right]'' \underset{H'}{\overset{OH'}{\rightleftarrows}} \left[(CN)_5 \overset{II}{Fe} \cdots \overset{III}{NO_2}\right]''''$$

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Elettrochimica del R. Istituto Tecnico Superiore di Milano.

(2) Jahresb. Fortschritte d. Chemie, 1883, pag. 1648.

(3) Weyl (reazione con la creatinina), Berichte, 1878, pag. 2175.

(4) Denigès, Bulletin (3), 15, pag. 1058; Bull. (3), 17, pag. 381.

(5) Bela v. Bittó, Liebig's Annalen, 267, pag. 372.

(6) K. A. Hoffmann, Liebig's Annalen, 312, pag. 1.

Come venne già osservato, e come confermano le esperienze che comunicherò più oltre, il nitritoferropentacianuro, il nitroprussiato cioè che ha subìto l'azione degli alcali, non produce la reazione cromatica con l'acetone. Il composto colorato si produce allorquando il nitroprussiato subisce l'azione degli alcali in presenza dell'acetone: la reazione cromatica avviene dunque prima che esso si trasformi nel nitritoferrocianuro di Hoffmann.

I chetoni che producono la reazione cromatica, come si deduce dai lavori degli autori su citati, sono tutti chetoni che contengono l'aggruppamento $-CH_2-CO-$, capaci cioè di generare isonitrosoderivati reagendo con l'acido nitroso od i nitriti alcoolici. A me sembrò che la reazione si dovesse alla formazione di un ione complesso, contenente, oltre l'aggruppamento $Fe(CN)_5$, un prodotto di condensazione del gruppo NO del nitroprussiato con il chetone.

La colorazione dell'acetone scompare lentamente ed al colore rosso-aranciato succede il giallo: ho riconosciuto infatti che i sali colorati sono assai instabili.

Inoltre è noto che il prodotto finale della reazione è l'acquoferropentacianuro (1), $Na_3[FeCN_5 . H_2O]$. Si doveva quindi ammettere, nell'ipotesi su emessa, che per scissione dell'ione complesso colorato si sarebbero dovuti liberare da esso dei composti azotati derivati dall'acetone e fra questi principalmente l'isonitrosoacetone, per le ragioni che discuterò in seguito.

Ho riconosciuto infatti che dai prodotti di scissione del sale colorato si può ricavare nettamente l'isonitrosochetone, e ho verificato che la sua formazione e contemporanea alla reazione cromatica.

Parte sperimentale.

Acetone. — Facendo agire nitroprussiato nei rapporti di una molecola per una di acetone e due di soda, si ha una soluzione intensamente colorata in rosso-aranciato: questa soluzione lasciata a sè perde il suo colore gradatamente volgendo al giallo. Tale trasformazione si ottiene rapidamente a caldo a temperature da 30° a 40°.

I tentativi da me compiuti per isolare il sale rosso mi condussero a riconoscere che la reazione cromogena non procede in generale in modo completo: il sale colorato contiene quantità variabili di nitritoferrocianuro. L'azione degli alcali può generare due reazioni: quella di condensazione del nitroprussiato con l'acetone, e quella di semplice trasformazione in nitritocianuro. La formazione dei due prodotti diversi sarà necessariamente legata ai rapporti di velocità delle due reazioni.

Ho condotto la reazione in soluzioni di nitroprussiato sature, a 0°: con l'alcool si precipita poi dalla soluzione uno strato molto denso colorato in rosso. Il sale così precipitato venne lavato ripetutamente con alcool, sempre

(1) K. A. Hoffmann, loc. cit., pag. 12.

mantenendolo a 0°, infine venne deacquificato con alcool metilico e indi lavato con etere anidro. Venne posto subito nel vuoto su potassa e acido solforico: si presenta in polvere rosso-scura solubilissima in acqua, facilmente deliquescente: la soluzione ha la colorazione rossa caratteristica. Si decompone lentamente anche in essicatore. Con iodo e potassa fornisce iodoformio e perde il suo colore: decomposto, come esporrò in seguito, cede isonitrosoacetone. Esso contiene, come dissi, del nitritocianuro: la sua decomponibilità rese vani i tentativi fatti per purificarlo.

Tentai inoltre di isolare il sale violetto che si forma allorchè si acidifica con acido acetico, o altro acido debole, la soluzione del sale precedente. Dalla soluzione preparata nel modo anzidetto venne precipitato con l'alcool il sale rosso-oleoso. Ho poi acidificato con acido acetico, aggiungendo un lieve eccesso di acido, sul rapporto di una molecola per una di nitroprussiato impiegata: ottenni così la soluzione violetta, densa. Ma da essa si separa con difficoltà il sale colorato. Con l'alcool si precipita un lieve strato di soluzione oleosa, nera; essa venne lavata ripetutamente con alcool metilico anidro, per estrarre il nitroprussiato eventualmente presente, infine con etere assoluto. Ottenni così un sale rossastro che venne mantenuto fino a peso costante nel vuoto, come il sale precedente. Esso pure è solubilissimo in acqua, deliquescente, impartisce alla soluzione il colore rosso-violetto intenso, con alcali assume colore rosso-aranciato. Il rapporto tra ferro e sodio venne costantemente trovato di 1 Fe : 3 Na, ma la sua composizione non è costante: d'altra parte esso è facilmente decomponibile. Fornisce iodoformio con gli alcali e iodio: si decompone cedendo isonitrosoacetone.

Dirò infine che questo sale non separa iodo dall'ioduro potassico [1], dà tutte le reazioni dei ferropentacianuri e non contiene nitroprussiato: con i solfuri alcalini produce una colorazione rosso-aranciata.

Già con l'acetofenone i sali colorati appaiono più stabili, e mi riserbo di studiare in altri casi sali analoghi.

Le osservazioni seguenti illustrano ulteriormente la reazione dei chetoni col nitroprussiato:

1) A gr. 15 di nitroprussiato, disciolti in 60 cc. di acqua, raffreddando a 0°, vennero aggiunti cc. 30 di soda 4N e dopo cc. 5 di acetone: la soluzione presenta soltanto il colore giallo-aranciato del nitrosoferrocianuro. Essa venne versata rapidamente, subito dopo, in 60 cc. di acido solforico 2 N, mantenendo tutto a 0° e con agitazione continua. La soluzione acidificata, che ha colore giallo verdastro, venne subito estratta con etere: l'etere non fornì affatto le reazioni dell'isonitrosoacetone, nè lasciò alcun residuo di questo prodotto.

[1] Questo carattere lo differenzia ancora dal sale $Na_2[\overset{III}{Fe}(CN)_5NO]$, violetto, che inoltre a differenza del sale qui descritto è solubile in alcool metilico.

2) Alla stessa quantità di nitroprussiato in 60 cc. di acqua, e nelle identiche condizioni precedenti, vennero aggiunti prima i 5 ccm. di acetone e dopo i cc. 30 di soda: la soluzione mostra la colorazione rossa intensa. Ho acidificato immediatamente nella maniera precedente con 60 cc. di acido solforico 2 N: la soluzione assunse il colore violetto caratteristico. Lo stesso volume di etere estrae in questo caso isonitrosoacetone, che svaporato lascia come residuo cristallino allo stato pressochè puro. Per avere una decomposizione completa ed apprezzare il rendimento totale della reazione, ho di nuovo alcalinizzato con soda ed ho riscaldato la soluzione per qualche minuto a 30°-40°. Scomparsa la colorazione rossa ho acidificato nuovamente ed estratto ancora con etere: ottenni così un rendimento totale di isonitrosoacetone del 40 °/₀ circa, rispetto alla quantità di NO impiegato come nitroprussiato.

Rendimento identico si ottenne anche estraendo, subito dopo aggiunta la soda, con etere la più gran parte dell'acetone rimasto inalterato. Decomponendo poi il liquido alcalino a 30°-40° e infine acidificando nel modo anzidetto.

Ciò venne verificato in prove diverse. Inoltre:

1') A 30 grammi di $Na_4[Fe(CN)_5NO_2] . 10 H_2O$, nitritoferrocianuro cristallizzato, disciolto in 60 cc. di acqua, vennero aggiunti ccm. 10 di acetone, e dopo gr. 4,5 di soda, raffreddando a 0°: il colore della soluzione rimane inalterato, e da essa l'alcool separa nitritoferrocianuro inalterato, che ricristallizza; la massa del sale non contiene affatto isonitrosoacetone. Trattato, come venne su descritto, prima a caldo con alcali poi acidificato con acido solforico, rigenera nella più gran parte nitroprussiato e fornisce poco acido nitroso: estraendo il liquido stesso con etere non si ottenne isonitrosoacetone.

2') Invece aggiungendo, in condizioni eguali alle precedenti, ad una quantità equimolecolare di nitroprussiato (gr. 17 in 60 ccm. di acqua) i 10 cc. di acetone e dopo gr. 9 di soda, con alcool ho separato il sale rosso su descritto, che decomposto a 35° in presenza di alcali e poi acificato cede all'etere isonitrosoacetone, con rendimento analogo al precedente.

L'isonitrosoacetone, ottenuto nelle reazioni su descritte, venne riconosciuto in tutte le sue reazioni caratteristiche: venne ricristillazzato dal benzolo, o dall'etere ed etere petrolio. Fonde a 68°. L'analisi fornì i risultati seguenti:

gr. 0,1500 di sostanza fornirono cc. 20,6 di N_2 a 754 mm. e a 15°.
N trovato 16,14 °/₀ ; calcolato per $C_3H_5O_2N$ 16,09 °/₀.

Acetofenone. — Esperienze analoghe alle precedenti vennero condotte con l'acetofenone.

A gr. 15 di nitroprussiato in 50 di acqua vennero aggiunti gr. 6 di acetofenone e tanto alcool da portare il chetone in soluzione: raffreddando a 0° ho aggiunto poi cc. 30 di soda 4 N: ottenni così una soluzione molto intensamente colorata in rosso viola. Ho estratto subito con etere l'acetofenone e rimasto inalterato e parte dell'alcool. La soluzione venne quindi decomposta nel modo su esposto per l'acetone a 35°-40°; dopo acidificazione con acido solforico diluito ho separato con etere l'isonitrosoacetofenone pressochè puro, con rendimento del 50 % circa.

L'isonitroacetofenone venne ricristallizzato dall'etere acetico. Fonde a 129°, in accordo con i dati della letteratura. L'analisi diede il risultato seguente:

gr. 0,1872 di sostanza fornirono cc. 15 di N_2 a 762 mm. e a 14°;
N trovato 9,55 %; calcolato per $C_8H_7O_2N$ 9,40 %.

Conclusione.

Le esperienze che ho descritto dimostrano la formazione degli isonitrosochetoni contemporaneamente allo stabilirsi della colorazione di Legal, e che nei sali colorati che ho isolato, per quanto impuri, vi è contenuto un aggruppamento che può fornire l'isonitrosochetone.

La regola su ricordata cui pervennero tanto Belá v. Bittó ([1]) come Denigès ([2]) è che tutti i chetoni e le aldeidi ([3]) aventi almeno un'aggruppamento $-CO-CH_n-$ dànno la reazione col nitroprussiato; ricordo che l'acetilacetone ($CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$) manifesta al massimo grado la reazione: è dieci volte più sensibile di quella dell'acetone ([4]).

La rapidità con cui il nitroprussiato reagisce con i chetoni, aventi idrogeno mobile unito a carbonio, trova un riscontro nella facilità con cui molti di essi reagiscono con l'acido nitroso o con i nitriti alcoolici per produrre gl'isonitrosoderivati $\left(>C=NOH \right)$ nell'avidità con cui essi assorbono l'ossido di azoto NO in presenza di alcoolato od anche alcali, per formare le cosidette isonitramine ([5]) $\left(>C-N_2O_2H \right)$.

([1]) loc. cit., pag. 377.

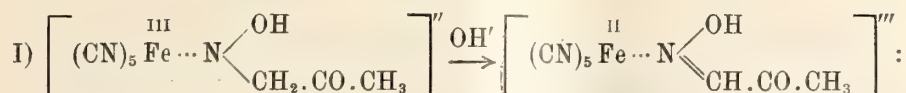
([2]) Bull. (3), 15, pag. 1060.

([3]) Secondo Belá v. Bittó (loc. cit.) si avrebbero due eccezioni nelle aldeidi aromatiche, nel senso che fornirebbero la reazione l'aldeide anisica e quella cuminica. Non ho sperimentato con la cuminica, ma con l'anisialdeide non sono riuscito ad avere le reazione col nitroprussiato, in soluzione acquosa come in alcool etilico e metilico.

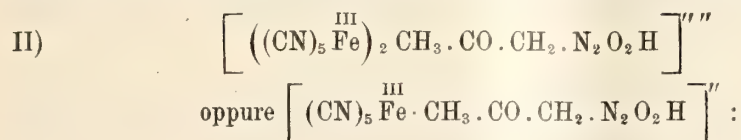
([4]) Denigés, loc. cit.

([5]) Traube, Liebig's Annalen, 300, pag. 83.

Si debbono prendere in considerazione due possibilità per la formazione e la struttura dell' ione complesso colorato.

$$\text{I)}\quad \left[(CN)_5\overset{III}{Fe}\cdots N\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CH_2.CO.CH_3\end{matrix} \right]'' \xrightarrow{OH'} \left[(CN)_5\overset{II}{Fe}\cdots N\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown CH.CO.CH_3\end{matrix} \right]''' :$$

in questo schema il nitroprussiato reagirebbe dapprima come un nitrosoderivato e poi il ferro, riducendosi a ferroso nel mezzo alcalino, ossiderebbe l'azoto a trivalente costituendosi così l'aggruppamento ossimico [1].

$$\text{II)}\quad \left[\left((CN)_5\overset{III}{Fe}\right)_2 CH_3.CO.CH_2.N_2O_2H \right]''''$$

$$\text{oppure}\ \left[(CN)_5\overset{III}{Fe}\cdot CH_3.CO.CH_2.N_2O_2H \right]'' :$$

in questo caso l' NO reagirebbe come l'ossido di azoto libero, concorrendo cioè alla formazione dell'aggruppamento di una isonitramina [2].

Entrambe queste ipotesi spiegherebbero la formazione dell' isonitrosochetone: la prima per scissione diretta dell' ione complesso, la seconda per scissione dell' isonitramina. Le isonitramine sono in molti casi facilmente decomponibili in mezzo acido; possono scindersi in protossido d' azoto e isonitrosoderivati [3].

Come è noto la colorazione rossa dell'acetone passa al violetto per aggiunta di acido debole organico od inorganico [4], od anche per forte diluizione con acqua: questo cambiamento si può spiegare nelle formole premesse con la salificazione in mezzo alcalino dell'idrogeno dell'aggruppamento azotato.

I risultati da me ottenuti finora non permettono di decidere fra le due ipotesi, ma occorrerà estendere le ricerche a sali analoghi più stabili.

Mi riserbo di ritornare su gli argomenti che ho trattato.

[1] I sali ferrosi complessi delle diossime studiati da Tschugaeff (Zeit. anorg. Chemie, *46*, 158), sono colorati intensamente, in soluzione, in rosso-porpora o rosso-violetto. Io ho osservato sali ferrosi dell'isonitrosoacetone e dell'isonitrosoacetofenone pure intensamente colorati.

[2] Nell'acetone, per azione del NO libero, la reazione non venne però finora arrestata ad una isonitramina $CN_3.CO.CH_2.N_2O_2H$: si giunse alla $CH_2(N_2O_2H)_2$ con scissione della catena dell'acetone (Traube, loc. cit.). L'isonitramina acetonica non può escludersi almeno come termine di passaggio.

[3] Traube, loc. cit., pagg. 89 e 127. Potrebbe anche avvenire una scissione della isonitramina, con formazione d'isonitrosoderivato, per l'azione ossidante del cianuro ferrico in mezzo alcalino.

[4] Belá v. Bittó, loc. cit.

Chimica. — *Il Critmene. Sua formola di costituzione* (1). Nota III di L. Francesconi e E. Sernagiotto; presentata dal Corrisp. Balbiano.

Nell'essenza di Crithmum, di Sardegna, a differenza di quella di C. M. della Charente inf. studiata da F. Borde e Délépine, si contengono due terpeni tetravalenti: il β-Fellandrene ed un altro, *inattivo*, le cui costanti sono:

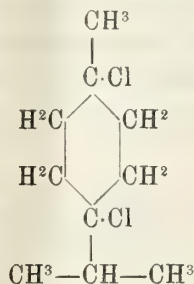
(I) P. e. 178°-80°, (H = 759 mm.) ; Nd. I,4806, P. s. (T = 12°) 0,8679.

Detto terpene, cui abbiamo assegnato il nome di *Critmene*, dà una serie molto ricca di derivati.

Nitrosocluro α pf. 101°-2° ; β pf. 104°.
Nitrolpiperide α 138° ; β 138°.
Nitrolbenzilammina pf. 104°.
Nitrosato pf. 104°.
Nitrosito pf. 89°.

Dal nitrosocloruro per azione di KOH alcoolica si ottengono due sostanze: bianca pf. 131° e una gialla pf. 53°-54°.

Il tetrabromuro è oleoso. Per azione di HCl umido origina il dicloridrato del *terpinene* pf. 52°

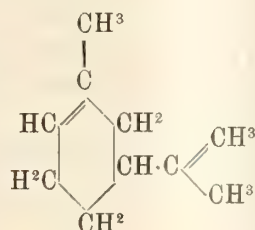
```
          CH³
          |
          C·Cl
        /    \
   H²C|      |CH²
   H²C|      |CH²
        \    /
          C·Cl
          |
   CH³—CH—CH³
```

Con acido solforico, sulla sua soluzione acetica, dà una colorazione *rosso-vinosa.*

L'insieme dei caratteri del terpene e dei suoi derivati ne esclude la identità con altri terpenei inattivi e coi racemi delle forme attive sinora conosciute.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Caglia.i.

Possiamo dimostrarlo facilmente passando in rassegna i varî terpenî naturali e sintetici che si conoscono, il che varrà anche per una indagine sulla formola di struttura di questo terpene.

Escludiamo senz'altro i terpeni bivalenti, tipo α- β-pinene, canfene, fenchene, tujene e sabinene, dai quali esso differisce per l'elevato punto di ebullizione, indice di rifrazione molecolare e soprattutto perchè assorbe quattro atomi di bromo; ed escludiamo pure fra i tetravalenti il silvestrene naturale

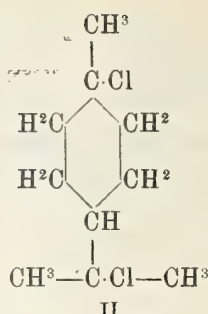
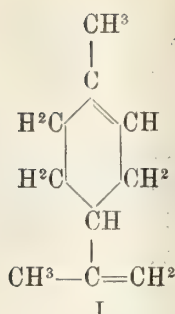
```
           CH³
           |
           C
     HC ⁄⁄   \ CH²        CH³
       |      |          ⁄⁄
   H²C |      | CH·C  <
        \    /           \
          CH²             CH³
```

unico derivato del metacimene (nelle Pinacee di Svezia e di Finlandia) il quale, oltre che essere attivo, ha il nitroso cloruro fusibile a 106°-07°, la di cui benzilammina fonde a 71°-72°; ed il bicloridrato caratteristico fusibile a 72°. Nè potrebbe essere il silvestrene racemico oltrechè per la reazione cromatica rosea, invece che azzurra, principalmente perchè da un terpene di detta formola non potrebbe mai derivare il dicloridrato del terpinene.

Prima di passare alle serie di terpeni conosciuti, esaminiamo in blocco le altre formole disponibili, per il Critmene, come derivato del paracimene. Le formole Δ2-4 Δ2-5 ; Δ(1-7) 8-9 ; Δ2-4-8 ; Δ3-8-9, sono da escludersi, perchè da nessuna nelle condizioni sperimentali del Critmene, potrebbe derivare il cloridrato del Terpinene.

E venendo ora agli altri derivati del P. cimene, alla cui classe è da ascriversi il Critmene per il fatto importante suaccennato, incominciamo dal più diffuso, il Limonene o Carvene, I. Questo nelle due forme D e L otticamente attive, è naturalmente da escludersi per l'attività ottica e perchè dà una serie di derivati assai diversa dal Critmene (Nitrosocloruro α e β fus. 103°-106°; Piperidi α e β fus. 93°-110°; Benzilammina fus. 93°; Ossima 72°; Nitrosato liquido, tetrabromuro cristallino fus. 104°-105°).

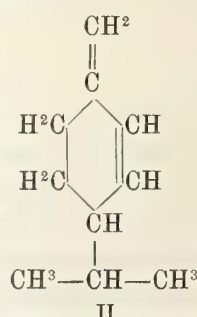
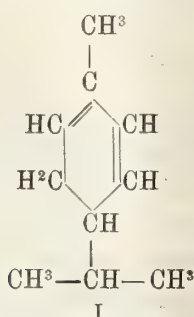
Passando poi al Dipentene, inattivo racemico, pure diffuso e che presenta qualche somiglianza col Critmene, anch'esso dà una serie pure diversa di derivati (Nitrosocloruro α. 78°-104°; Piperide α. β. 151°-152°; benzilammina 110°; Nitrosato 84°; Tetrabromuro 124°, non dà Nitrosito). È quindi da escludersi, oltrechè per il fatto che tanto esso come le sue forme attive per azione dell'HCl, dànno il dicloridrato, diverso da quello del Critmene, fus. a 49°-50°, della formula (II)

CH^3
C
H^2C CH
H^2C CH^2
CH
$CH^3—C{=}CH^2$
I

CH^3
$C{\cdot}Cl$
H^2C CH^2
H^2C CH^2
CH
$CH^3—C{\cdot}Cl—CH^3$
II

cioè con gli alogeni agli atomi di C quaternarii, e che va sotto il nome di cloridrato del Dipentene; per quanto si possa generarlo anche da altri terpeni anche bivalenti come il β-Pinene.

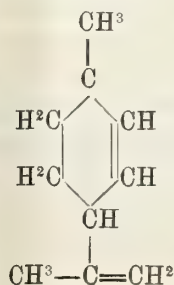
Prendendo ora in esame una coppia di terpeni pure assai diffusi, cioè l'α (Δ2-6) I, ed il β (Δ2-1·7) II, Fellandreni

CH^3
C
HC CH
H^2C CH
CH
$CH^3—CH—CH^3$
I

CH^2
C
H^2C CH
H^2C CH
CH
$CH^3—CH—CH^3$
II

è facile dimostrarne la diversità del Critmene.

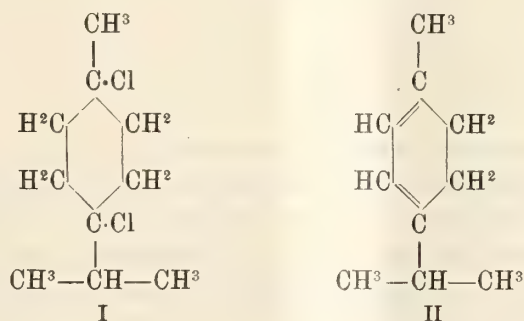
Le forme attive, conosciute e studiate, naturalmente differiscono per il potere rotatorio, oltrechè per i punti di ebullizione più bassi del Critmene. Nè potrebbero sospettarsi le relative forme racemiche, le quali, come è noto, darebbero serie di derivati poco differenti dalle forme attive, perchè non dovrebbero dare nitrosocloruri nelle condizioni in cui si forma quello del Critmene e d'altronde questi, come quello del β-Fellandrene attivo, avrebbero proprietà assai diverse, decomponendosi questo facilmente e dando colle basi organiche prodotti oleosi. Avrebbero d'altra parte cloridrati e bromuri oleosi, nitrosati oleosi e solo nitrositi cristallini.

L'Isolimonene Δ(2-8.9)

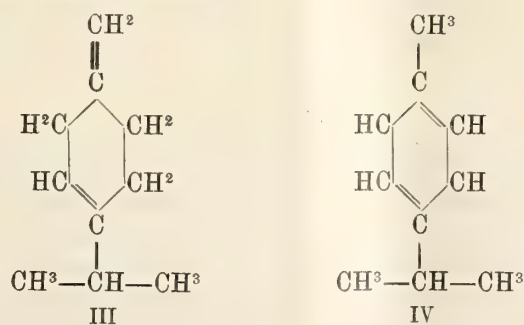
CH^3
C
H^2C CH
H^2C CH
CH
$CH^3—C{=}CH^2$

sintetico (dallo xantogenato del diidrocarveol), non ancora trovato in natura, si esclude per la grande differenza del punto di ebullizione, perchè non dà nitroso cloruro, nè ha serie caratteristica di derivati ed ancora perchè con idracido dà i derivati del Dipentene e non potrebbe dare quelli del Terpinene.

Esaminiamo ora i terpeni conosciuti, che per addizione di due molecole di acido cloridrico originano il dicloridrato del Terpinene I. cioè α-β-γ-Terpineni e il Terpinolene, escludendo, per le anzidette ragioni, i bivalenti, Sabinene, Tujene, che dànno il medesimo cloridrato.

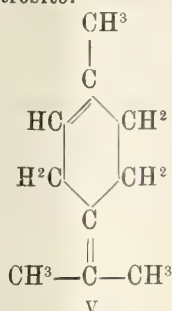
Primo fra tutti l'α-Terpinene II, le di cui costanti: P. s. 0,8460, P. e. 179°-81°, Nd. 1,4789 lo avvicinano al Critmene.

```
          CH³                       CH³
          |                         |
          C·Cl                      C
    H²C/    \CH²              HC//    \CH²
       |    |                   |     |
    H²C\    /CH²              HC\\    /CH²
          C·Cl                      C
          |                         |
    CH³—CH—CH³                CH³—CH—CH³
          I                         II
```

Però ne lo differenziano assai la mancanza dei suoi derivati per addizione di cloruro di nitrosile, del nitrosato ed il punto di fusione del nitrosito (155°).

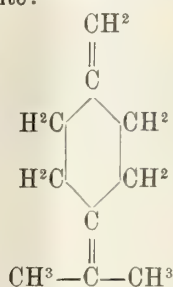
Il β-Terpinene III sinora sintetico, ha invece assai più basso il punto di ebullizione, ha il tetrabromuro cristallino fus. a 154°; manca del nitrosocloruro e del nitrosato e dà il nitrosito, sebbene con scarsa resa, fus. a 155°.

```
          CH²                       CH³
          ||                        |
          C                         C
    H²C/    \CH²              HC/    \\CH
       |    |                   |     |
     HC\\   /CH²              HC\\    /CH
          C                         C
          |                         |
    CH³—CH—CH³                CH³—CH—CH³
          III                       IV
```

Il γ-Terpinene IV, poco conosciuto e raro in natura (Citron, Coriandoli) ottenuto sinteticamente e che si avvicina al Critmene per il punto di ebullizione e l'indice di rifrazione, ne differisce perchè manca del tutto di una serie di derivati che è invece così ricca nel Critmene.

Finalmente l'α-Terpinolene V, anello di passaggio fra i terpineni ed i limoneni, dà un miscuglio di cloridrati del dipentene e del limonene, e d'altra parte ha un punto di ebullizione più elevato del Critmene, un tetrabromuro cristallino fus. a 116°-18°; non dà prodotti cristallini con cloruro di nitrosile, nè nitrosato o nitrosito.

```
         CH³
          |
          C
     HC //  \ CH²
       |     |
    H²C \   / CH²
          C
          ||
   CH³—C—CH³
          V
```

Quale sarà dunque la formula del Critmene?

Dato che l'addizione dell'acido cloridrico avviene a freddo con blanda reazione e che si genera il cloridrato del Terpinene, la sua molecola sarà costituita in modo da poter dar luogo alla formazione di questo composto, senza trasposizione di doppî legami. Avrà quindi i due doppî legami in posizione tale da interessare gli atomi di carbonio 1 e 4. Dimostrato che il Critmene è un para mentadiene; escluse le formule attribuite ai terpeni già citati della serie terpinenica e terpinolenica, non resta che una sola formola possibile, cioè la seguente:

```
          CH²
          ||
          C
    H²C /   \ CH²
       |     |
    H²C \   / CH²
          C
          ||
   CH³—C—CH³
```

Sicchè il Critmene sarebbe il $\Delta 1.7\text{-}4.8$ para mentadiene; ossia il β-Terpinolene. A confermare tale formola sta la sua inattività ottica ed il rapporto tra le sue proprietà fisiche e quelle degli altri terpeni.

Infatti come il β-Terpinene bolle più basso dell'isomero α ed il β-Fellandrene più basso dell'isomero α, anche il β-Terpinolene ha un punto di ebullizione più basso dell'isomero α.

Rileviamo l'importanza di questo terpene, del quale ci riserbiamo lo studio, perchè viene ad arricchire di un rappresentante la non ricca schiera dei terpeni tetravalenti naturali, P. mentadieni finora conosciuti e che risultava sinora dei due α e β-Fellandreni, α-γ-Terpineni, Limonene, α-Terpinolene avvicinandola al numero completo 14, di isomeri strutturali, prevedibile.

Chimica. — *Sulle soluzioni citrofosfatiche. III. Il sistema acido citrico, acido fosforico, idrato sodico e acqua* [1]. Nota di U. Pratolongo, presentata dal Socio A. Menozzi.

Alle ricerche crioscopiche e alle misure di conduttività elettrica delle soluzioni citrofosfatiche, di cui ho dato conto in due Note precedenti [2], ho creduto opportuno far seguire lo studio dell'equilibrio eterogeneo nel sistema quaternario: *acido citrico*, *acido fosforico*, *idrato sodico* e *acqua*.

Lo studio dei sistemi terziarî, nei quali tale sistema può essere risolto, presenta veramente, dal punto di vista sperimentale, difficoltà non lievi; nè d'altra parte la conoscenza dell'intero sistema può considerarsi quale essenziale dal punto di vista onde muovono le presenti ricerche. Ho perciò creduto opportuno, dato lo scopo prefisso all'indagine presente, limitare lo studio del sistema al campo di variabilità dei quattro componenti nel quale la formazione di composti citrofosfatici, secondo l'assunzione del Barillé [3], ed anche in base alle relazioni di analogia coi composti dell'acido citrico e di alcuni elementi del IV, del V e del VI gruppo (Sn, Ti, As, Sb, Mo, Wo) [4], o di miscele isomorfe, poteva ritenersi maggiormente probabile, e alla temperatura di 20° [5].

I metodi sperimentali ed analitici seguìti, non differiscono da quelli consueti. Per la determinazione dell'acido citrico nelle soluzioni acquose contenenti ad un tempo acido citrico, acido fosforico e idrato sodico, che presenta difficoltà non facilmente superabili coi metodi analitici comuni, ho creduto peraltro opportuno seguire il procedimento seguente: un determinato peso od un determinato volume di soluzione veniva portato a neutralità, indicatore fenolftaleina, con soluzione titolata di idrato sodico o di acido fo-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Agraria della R. Scuola Superiore di Agricoltura di Milano.

(2) Questi Rendiconti, *20*, 812 [1911]; *22*, 86 [1913].

(3) Ann. de Chim. Anal., *13*, 264 [1908]; Journ. de Phys. et de Chim., (6), *27*, 437 [1908].

(4) Henderson e Ewing, Journ. of the Chem. Soc., *67*, 102 [1895]; Chem. News, *71*, 35 [1895]; Henderson e Prentice, Journ. of the Chem. Soc., *67*, 1039 [1895]; Chem. News, *72*, 266 [1895]; Henderson e Barr, Journ. of the Chem. Soc., *69*, 1451 [1896]; Henderson e Whitehead, Proc. of the Chem. Soc., *15*, 107 [1899]; Grossmann e Krämer, Ber. d. Chem. Ges., *36*, 1606 [1903]; Zeit. anorg. Chem., *41*, 43 [1904].

(5) Nel campo di variabilità studiato, rientra l'intera serie dei composti analoghi ottenuti da Henderson e dai suoi collaboratori come gli ioni complessi citromolibdici e citrowolframici, posti in evidenza da Grossman e Krämer.

sforico, misurando il volume di soluzione necessario a raggiungere la reazione neutra. La soluzione così ottenuta veniva tirata a secco e il residuo, costituito da una miscela di citrato trisodico e fosfato bisodico anidri, pesato. Sulla soluzione primitiva veniva d'altra parte dosato l'acido fosforico col metodo della miscela magnesiaca. I tre dati forniscono evidentemente gli elementi pel calcolo del contenuto in acido citrico, in acido fosforico e in idrato sodico della soluzione.

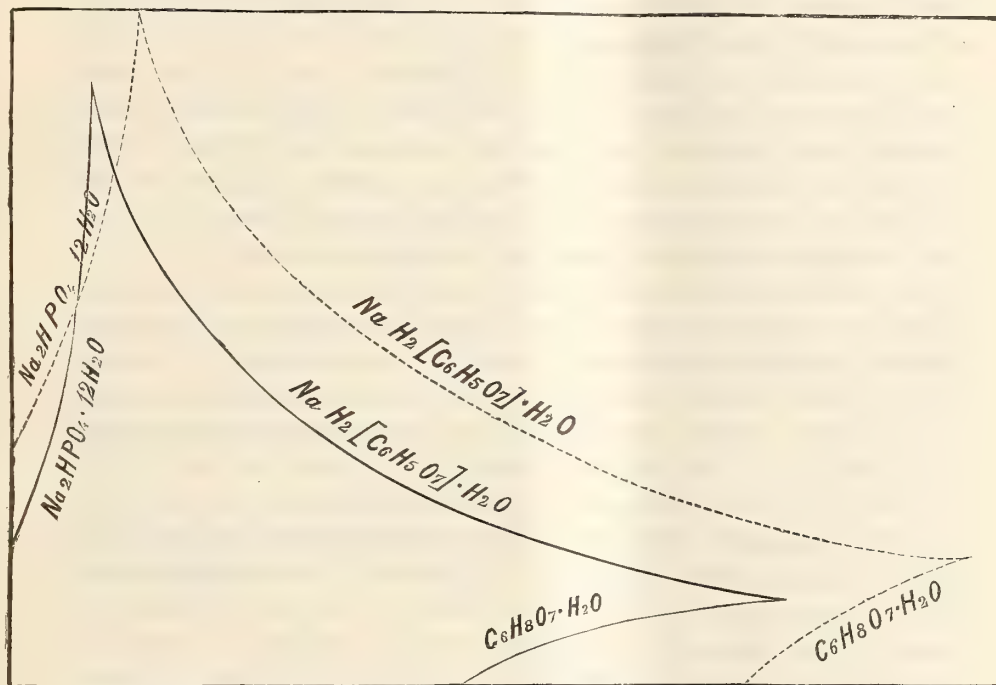
L'esame delle fasi solide venne compiuto col metodo dei *resti*. La determinazione dell'acido citrico nella fase solida ottenuta — citrato monosodico — venne condotta col metodo per combustione.

Nell'esecuzione delle ricerche vennero adottate tutte le precauzioni atte ad evitare fenomeni di soprasaturazione.

I risultati delle determinazioni eseguite sono raccolti nella tabella seguente:

Numero	$C_6H_5O_7'''$	PO_4'''	$Na^{\cdot}$	Fase solida
	mgr. ioni	mgr. ioni	mgr. ioni	
1	—	0,5558	1,112	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$
2	0,1674	0,5641	1,128	»
3	0,3427	1,570	3,140	»
4	0,3710	1,553	3,106	»
5	0,5260	2,142	4,284	»
6	1,105	0,5424	0,5253	$NaH_2[C_6H_5O_7] \cdot H_2O$
7	1,156	3,035	7,496	»
8	1,293	1,370	1,762	»
9	1,485	0,8035	1,437	»
10	1,603	1,415	1,562	»
11	1,675	0,7679	2,129	»
12	2,035	0,7812	2,124	»
13	2,216	1,010	1,423	»
14	2,769	0,7454	3,646	»
15	2,968	0,5568	1,275	»
16	3,548	0,4221	1,615	»
17	4,070	0,5657	1,131	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
18	4,010	0,1358	0,2716	»
19	3,913	0,0853	0,1706	»
20	3,816	—	—	»

La regione ch'è stata oggetto di studio nel sistema soprascritto, può essere rappresentata graficamente riportando su un sistema di tre assi coordinati la composizione delle singole fasi liquide, data dalle concentrazioni di tre componenti qualsiasi suscettibili, di variazione indipendente.

Nel diagramma che segue sono rappresentate due sezioni del diagramma solido così ottenuto, con piani normali all'asse delle [Na·] e pei valori di [Na·] 1 e 2.

Dai dati sopra riportati e dalla rappresentazione grafica, ch'è data nel diagramma precedente, appare quindi distintamente che nella regione a cui si è limitata l'indagine, e alla temperatura di 20°, il sistema studiato non presenta che tre fasi solide: *acido citrico, citrato monosodico* e *fosfato bisodico*.

Per giungere ora a qualche conclusione, sia pure di carattere provvisorio, sulla costituzione delle soluzioni citrofosfatiche, gioverà riassumere brevemente i risultati delle ricerche eseguite in precedenza.

La serie delle ricerche crioscopiche, compiute sulle soluzioni di fosfato mono- e bicalcico in acido citrico e in citrato ammonico neutro, ha dato risultati la cui interpretazione non richiede in alcun modo che si ricorra alla ipotesi di una formazione di ioni complessi citrofosfatici, secondo la primitiva assunzione di Herzfeld e Feuerlein [1].

[1] Zeit. anal. Chem., *20*, 191 [1881].

Le ricerche sulla conduttività elettrica, pure da me compiute sulle soluzioni acquose di acido fosforico, arsenico e cloridrico, da soli ed in miscela con acido citrico a diverse concentrazioni, non hanno posto in evidenza altra influenza dell'acido citrico di quella dovuta al crescente attrito interno delle soluzioni a concentrazione crescente d'acido citrico e comune perciò alle soluzioni citriche d'acido fosforico, arsenico e cloridrico,

Finalmente, le ricerche sul sistema quaternario: *acido citrico, acido fosforico, idrato sodico* e *acqua*, sebbene limitate a un campo di variabilità dei singoli componenti relativamente esiguo, non han rivelato composto citrofosfatico alcuno, nè miscele isomorfe che rispondano all'ipotesi del Barillé (loc. cit.), o ai dati delle ricerche di Henderson e dei suoi collaboratori e di Grossman e Krämer sui complessi precedentemente citati.

I risultati delle prime due serie di ricerche escludono evidentemente la formazione di ioni complessi citrofosfatici, nei confini almeno che sono consentiti dalla limitata acutezza dei mezzi d'indagine usati.

Alle ricerche sull'equilibrio eterogeneo, che sono oggetto della Nota presente, non si può per contro attribuire, e per la natura stessa del metodo e pei limiti posti all'indagine, valore esclusivo, in quanto che solo ai risultati positivi è possibile assegnare valore dimostrativo.

Se si deve quindi concludere in base ai risultati conseguiti nell'intera serie di ricerche, si può asserire che « l'esistenza di ioni complessi citro« fosfatici in soluzione acquosa è da escludersi o è limitata altrimenti allo « stretto campo inaccessibile ai metodi d'indagine impiegati. L'esistenza di « composti o di miscele isomorfe citrofosfatiche in equilibrio con le loro so« luzioni acquose rimane da dimostrare » [1].

[1] Non è possibile evidentemente assegnare valore dimostrativo ai tentativi del Quartaroli (Staz. Sper. Agr. Ital., *43*, 545 [1910]), e del Barillé (Ann. de Chim. Anal., *13*, 264 [1908]; Journ. de Phys. et de Chimie (6), *27*, 437 [1908]). Il Quartaroli ha cercato di indurre l'esistenza di ioni complessi citrofosfatici dalla diminuzione di velocità di precipitazione del fosfato di bario e del fosfato ammonico magnesiaco in presenza di acido citrico. In un campo in cui i fenomeni di soprasaturazione hanno tanta parte e di fronte alle concentrazioni in cui vengono usati i reagenti, l'induzione, che riposa sulla dottrina delle soluzioni diluite, è lungi dall'essere rigorosa. Un fatto analogo era già stato osservato dal Reichard (Chem. Zeit., *27*, II, 833 [1903]) nella precipitazione del fosfomolibdato ammonico e da lui ascritto ad un'azione « proibitiva » dell'acido citrico. Nè meglio giova alla tesi del Quartaroli, che la formazione dell'ione complesso sia da porre in diretta relazione con la presenza dell'ossidrile, il fatto che l'acido tricarballilico si comporta in modo affatto diverso dall'acido citrico, di fronte ai fenomeni in istudio. La presenza dell'ossidrile esercita già di per sè ed in modo generale un'influenza assai decisa sui caratteri chimici degli acidi grassi da spiegare la differenza di comportamento osservato dal Quartaroli. Infine l'azione solvente dell'acido citrico e dei citrati sui fosfati delle terre alcaline non involge di per sè la necessità della formazione di ioni complessi,

A tale conclusione parrebbero contrastare alcuni argomenti di carattere analogico che possono trarsi dall'esistenza di una serie di composti fra l'acido citrico e alcuni ossidi di elementi appartenenti al IV, al V e al VI gruppo (Sn, Ti, As, Sb, Mo, Wo), ottenuti insieme a numerosi altri composti da Handerson e dai suoi collaboratori (loc. cit.), come dall'esistenza di ioni complessi *citromolibdici* e *citrovolframici* dimostrata da Grossmann e Krämer (loc. cit.), con lo studio della conduttività elettrica delle loro soluzioni, i quali certamente renderebbero non solo possibile, ma anche probabile l'esistenza di ioni complessi citrofosfatici. È compito peraltro dell'esperienza lo stabilire il valore reale degli argomenti analogici ora riportati: e i risultati di questa sono finora contrarî.

La conclusione che oggi è possibile trarre dall'insieme dei fatti e delle conoscenze a nostra disposizione pare quindi doversi riassumere nel modo seguente: « l'ipotesi dell'esistenza di ioni complessi citrofosfatici come della « esistenza di composti o di miscele isomorfe citrofosfatiche ha per sè forti « argomenti analogici; manca per altro ad essa, allo stato attuale delle « nostre conoscenze, ogni sostegno di fatti ».

Mi è grato esprimere al prof. Menozzi, che all'intera serie di ricerche soccorse con notevole larghezza di mezzi sperimentali, la mia riconoscenza e devozione.

Chimica fisica. — *Ancora su una formula per l'indice di rifrazione dei miscugli binarii. — Risposta a una critica del sig. A. Mazzucchelli.* Nota di F. Schwers, presentata dal Socio R. Nasini.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

---

in quanto essa trova già spiegazione sufficiente, nei limiti delle conoscenze attuali, nelle ricerche di Zulkowsky e Cedivoda (Die Chem. Ind., *26*, 1-9 e 27-33 [1903]).

Anche meno adeguati allo scopo sono gli argomenti addotti dal Barillé (loc. cit.), a sostegno dell'ipotesi precedentemente accennata. Evaporando soluzioni di fosfato mono- e bicalcico in citrato ammonico, il Barillé otteneva cristalli nei quali l'analisi dimostrava la presenza di acido citrico e di acido fosforico.

Patologia. — *La trasmissione sperimentale della leishmaniosi naturale del cane ai topi, conigli e cavie.* Nota del dott. Carlo Basile [1], presentata dal Socio B. Grassi.

Le prime ricerche sulla trasmissione sperimentale della leishmaniosi del Mediterraneo (di origine umana e di origine canina) ai comuni animali da laboratorio furono quelle del Nicolle; questo autore realizzò prima la trasmissione sperimentale della *Leishmania infantum* (agente patogeno della leishmaniosi infantile del mediterraneo) al cane e dimostrò poi che le scimmie sono in modo identico sensibili alle *Leishmania* provenienti dai bambini o dai cani naturalmente infetti.

Laveran e Pettit, Jackimof e Kohl-Jackimof ottennero la infezione nei topi e nei ratti inoculando in questi animali le *Leishmania infantum* sia provenienti da cultura sia provenienti da organi di cani sperimentalmente infetti. Il Row successivamente ha ottenuto l'infezione sperimentale da *Leishmania Donovani* (agente patogeno della leishmaniosi umana delle Indie) nelle scimmie e nei topi; ma non è riuscito a ottenerla nei cani, confermando in tal modo le precedenti ricerche del Patton, e avvalorando il dato sperimentale che induce a ritenere che la *Leishmania Donovani* sia una specie differente dalla *Leishmania infantum*.

Il seguente mio esperimento dimostra che anche la *Leishmania* di origine canina è trasmissibile sperimentalmente al topo (*mus musculus*).

Il 26 gennaio del 1913, dagli organi emopoietici di un cane intensamente infetto di leishmaniosi naturale [2], io preparai un'emulsione in soluzione fisiologica sterile che iniettai subito dopo, in due topi e in due conigli nati da venti giorni.

Il 25 febbraio 1913, trentesimo giorno dalla inoculazione, uno dei due topi fu sacrificato; la milza era lievemente ipertrofica; negli organi emopoietici rinvenni *Leishmania* evidentissime nella loro caratteristica morfologia. L'altro topolino è tenuto tutt'ora in osservazione [3].

[1] Dall'Istituto di Anatomia Comparata della R. Università di Roma, diretto dal prof. sen. B. Grassi.

[2] Questo cane fu comprato nel gennaio 1913 a Bordonaro (Messina) ove, nel cortile Annunziata conviveva con altri due cani che presentavano anch'essi la sintomatologia clinica della leishmaniosi e che dopo qualche giorno morirono.

[3] Il 5 novembre 1912 avevo eseguito un precedente esperimento inoculando in due topi quattro cmc. di sangue aspirato dal fegato di un cane intensamente infetto di Leishmaniosi naturale; i topi furono sacrificati 53 giorni dopo la inoculazione, ma in essi non rinvenni alcuna caratteristica forma di *Leishmania*.

Le *Leishmania* di origine canina inoculate per via peritoneale nei topi determinano in questi animali un' infezione con decorso identico all'infezione di già realizzata dal Laveran con l' inoculazione in essi di *Leishmania infantum*.

I due conigli furono sacrificati anch'essi dopo 30 giorni dall' inoculazione, con reperto del tutto negativo.

Risultato negativo ottenni anche in cinque esperimenti da me eseguiti dall'aprile al novembre 1912 inoculando, per via peritoneale, in giovani cavie, emulsione in soluzione fisiologica, di milza di cani naturalmente infetti.

Il Nicolle e Blaizot, Laveran e Pettit non hanno potuto mai ottenere un'infezione generalizzata delle cavie e conigli iniettando in essi *Leishmania* di origine infantile (virus del mediterraneo); il Visentini per le cavie, Lo Scordo per le cavie e conigli hanno dimostrato l'azione fagocitaria dei leucociti di questi animali sulle forme culturali di *Leishmania infantum*; questi studii inducono a ritenere che i risultati positivi ottenuti dal Franchini nella cavia, e dal Mantovani nel coniglio, debbano essere stati eventi molto fortuiti; è noto che il Franchini iniettando (per via peritoneale) in una cavia, e il Mantovani (per via endovenosa) in un coniglio, entrambi un solo cmc. di liquido culturale di *Leishmania infantum* avrebbero realizzato la infezione generalizzata di *Leishmania infantum* nei suddetti animali.

Riassumendo, le ricerche sull'argomento dimostrano fin'oggi che i comuni animali da laboratorio sono in modo identico recetivi o refrattarii alla leishmaniosi del mediterraneo sia essa di origine umana o di origine canina.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Socio Viola legge la seguente Commemorazione del Socio straniero Ferdinando Zirkel.

In quattro anni la nostra Accademia ha veduto sparire due illustri petrografi, Enrico Sorby e Ferdinando Zirkel, che le hanno appartenuto per circa tre lustri.

Io che ho conosciuto la vita e le opere di entrambi, e che ho commemorato il primo [1], come ora ho l'onore di dire all'Accademia sulla vita del secondo, sarei molto perplesso se dovessi giudicare quale dei due si rese più benemerito alla scienza e più utile all'umanità: se il padre dell'analisi microscopica dei minerali, o il padre della petrografia moderna.

Poichè se Sorby fu geniale nell'applicazione dell'analisi ottica con luce polarizzata ai minerali e alle roccie, non meno geniale fu lo Zirkel nel comprendere in quel tempo la praticità del metodo di Sorby, nel diffonderlo e nel dare allo studio delle roccie quell'importanza che la tecnica di Sorby

[1] R. Accademia dei Lincei, Rendiconti 1909, I, pag. 147.

esigeva; e forse, senza l'energica attività dello Zirkel, Sorby stesso sarebbe passato inosservato per molto tempo, e alla petrografia sarebbe venuto meno un valido appoggio.

Ed è in virtù di questa circostanza che, come bene si espresse l'Accademia delle Scienze di Berlino il 14 marzo 1911 in una fortunata contingenza [1], Zirkel segna il punto ove la petrografia antica finisce e la petrografia moderna incomincia, ed è il precursore di tutta una scienza nuova, benchè altri petrografi avessero lavorato nello stesso intento.

Nato il 20 maggio 1838 a Bonn, Zirkel percorse gli studî secondarî e superiori nella sua città natale, dedicandosi specialmente alla geologia, mineralogia e chimica, con l'intento, sognato da fanciullo, di dedicarsi all'arte mineraria. Dotato di fortuna, forte di spirito e di corpo, felicemente cresciuto in un ambiente dolce e patriarcale, fu per di più fortunato di incontrare nella università celebri maestri, quali Gustavo Bischof, Giacomo Nöggerat e Gherardo vom Rath, i quali da insegnanti influirono di molto sulla mente del giovane Zirkel, e, da amici, guidarono le aspirazioni dell'animo suo. Studente ancora, pubblicò nel 1859 un breve lavoro sulle roccie trachitiche del Reno [2].

Ma non gli studî universitarii, non la parola calda dei maestri, non la febbrile diligenza del vom Rath, ispirarono la mente dello Zirkel e tanto ne svolsero l'ingegno, quanto un viaggio di istruzione intrapreso con l'amico William Preyer nelle isole Fär-Oer e nell'Islanda, facendo una punta nelle isole britanniche per visitarvi e studiare quelle celebri miniere, e prolungandovi il soggiorno.

Infatti, questo importante viaggio di carattere geologico e minerario aprì un nuovo orizzonte alla mente di Ferdinando Zirkel contenuta ancora nella sistematica, per non dire scolastica, e segnò il punto di partenza di un nuovo indirizzo.

Pertanto egli raccolse copioso materiale vulcanico nell'Islanda, sul quale elaborò la sua tesi di laurea, che conseguì nella Facoltà filosofica di Bonn il 14 marzo 1861 [3]. Ma più di ogni cosa è notevole che egli in questa contingenza avvicinò Enrico Sorby, la cui ambita amicizia, subitamente stretta, potè in lui più che il semplice viaggio, o, meglio, coronò l'efficacia di questo, e fece germogliare nell'energia latente dello Zirkel uno sprone ineffabile al lavoro scientifico. Già il suo lavoro sulla geognosia dell'Islanda, dedicato all'amato maestro Giacomo Nöggerat, esce dalle comuni tesi di laurea; vi si notano nuove e importanti osservazioni sulla costituzione geologica dell'isola, una completa trattazione delle roccie eruttive recenti, una esposizione di numerose località di roccie trachitiche, e una prima rudimentale sistematica delle roccie basaltiche.

[1] *Königl. preuss. Akademie der Wissenschf. Sitz. Ber.*, Berlin 1911, pag. 185.

[2] F. Zirkel, *Die trachitischen Gesteine der Eifel.* Zeitschr. d. deutschen geol. Gesell., 1859, *11*, 507.

[3] F. Zirkel, *De geognostica Islandiae constitutione observationes.* Bonn 1861.

Una più particolareggiata esposizione del suo viaggio in Islanda era riservata ad un'altra pubblicazione intrapresa due anni dopo con William Preyer [1]. Non vi è dubbio che si conoscevano le roccie d'Islanda prima che Zirkel ne incominciasse lo studio, per le quali noi ricorriamo al nome di Roberto Bunsen; questi infatti diede un mirabile esempio di quanto può l'osservazione unitamente all'esperienza nella ricerca dei processi chimici, che presiedono e concorrono alla formidabile azione dei vulcani d'Islanda; ma non si vien meno all'onorato nome di Bunsen, sollevando dubbî intorno ai risultati petrografici, a cui pervenne il geniale chimico. Zirkel eliminò parte di questi dubbî, studiando le roccie e i vulcani d'Islanda da un punto diverso e adottando un metodo nuovo. Con ciò spicca vieppiù il grandioso contributo che Zirkel portò nella scienza petrografica.

Eppure Zirkel si trovava allora appena all'inizio della carriera; ma si comprende pertanto che, colti i primi allori, Zirkel fosse riservato alla scienza, anzichè all'arte mineraria, a cui aspirava negli anni giovanili.

Conseguita la laurea, Zirkel si sentì troppo ristretto nella sua città natale; più alti ideali scientifici lo condusssero a Vienna attrattovi da Haidinger, Hochstetter, Richthofer, Suess, Tschermak, Maurizio Hoernes, con i quali strinse amicizia, dato il suo carattere aperto e gioviale e già fornito di larga coltura. Quel ricco museo mineralogico, quelle collezioni svariate estesero immensamente le cognizioni dello Zirkel, fino a tal punto che egli poteva quasi a prima vista riconoscere con straordinaria sicurezza le giaciture dei minerali.

Nel breve soggiorno di Vienna lavorò attivamente così nell'Istituto geologico come nel Museo imperiale mineralogico, e potè pubblicare in breve tempo una importante monografia sulla bournonite e ricerche microscopiche di roccie e minerali [2]. Egli riprese quindi le osservazioni di Sorby e dimostrò nei graniti, porfidi felsitici, e nelle trachiti quarzifere la presenza di inclusi microscopici di sostanze allo stato vetroso, liquidò e gasoso, che gettarono un nuovo fascio di luce sulla pirogenesi di tali roccie.

Intanto Hochstetter di ritorno dalla Nuova Zelanda incaricava Ferdinando Zirkel dello studio del ricco materiale raccolto sui formidabili vulcani Tongariro, Roupahu, Tarawera intorno al lago di Taupo nell'isola settentrionale della Nuova Zelanda. Lo svariato sviluppo di codeste roccie riolitiche potè essere chiarito solamente con il microscopio, e Zirkel diede finito il poderoso lavoro nel 1864 [3].

[1] F. Zirkel e W. Preyer, *Reise nach Island*. Leipzig 1862.

[2] F. Zirkel, *Versuch einer Monographie des Bournonit*. Sitzs. Bericht d. Kais. Akademie der Wissenschft., Wien, XLV, 1862, 431; *Mikroskopische Untersuchung von Gesteinen und Mineralien*, Verhandl. d. k. k. geol. Reichsanstalt, 1862, XIII, 8.

[3] F. Zirkel, *Petrographische Untersuchungen über rhyolithische Gesteine der Taupozone*. Wien 1864.

La fama e l'autorità di Zirkel eran già note; sicchè a 25 anni egli passò professore straordinario nell'Università di Lemberg ed ivi ordinario nel 1865.

I lavori di Zirkel non si contano più spiegando egli una prodigiosa attività, e senza interruzione raccogliendo una mèsse di osservazioni sulla costituzione mineralogica delle roccie cristalline, vetrose e semivetrose; osservazioni che egli condensò in una pubblicazione apparsa nel 1867 (¹).

Nell'estate del 1865 Zirkel intraprese un viaggio nei Pirenei visitandone specialmente la catena centrale. Con i nuovi metodi di ricerca egli pervenne a importanti risultati sulla costituzione geologica di quella catena, e specialmente sul carattere mineralogico degli scisti argillosi e dei calcari giurassici metamorfosati in contatto col granito (²). Poco di poi Zirkel ritornò in patria. Nel 1868 fu chiamato nell'Università di Kiel, allora povera di mezzi e di materiale scientifico; ma Zirkel senza posa proseguì nelle sue ricerche microscopiche, e specialmente intorno alla leucite, alle roccie leucitiche e nefeliniche (³). Contemporaneamente egli lavorava e da varî anni intorno ai basalti; e ne pubblicò infatti una sintesi in quel suo celebre trattato dedicato a Enrico Sorby (⁴).

L'uomo che mise fine a quel guazzabuglio di idee e di opinioni su roccie dette basaltiche, ma che passarono ancora sotto varî nomi e varie definizioni, non pretendeva tuttavia che gli studî fossero esauriti su tutte le roccie appartenenti agli stessi giacimenti; ma noi oggi dobbiamo riconoscergliene il merito, che modestamente rinunziava a sè medesimo, poichè egli portò già fin d'allora chiarezza e precisione ammirevoli così nella composizione come nella struttura e sistematica dei basalti, alle quali altri dopo di lui poca cosa aggiunse.

Se il nome di Zirkel era conosciuto parecchi anni prima, la sua fama veniva confermata universalmente con le due ultime pubblicazioni, sicchè parecchie università ambivano di averlo.

Intanto nel 1870 si ritirava dalla cattedra Carlo Naumann in seguito a un lepido incidente (⁵), il quale, come è noto, elevò a dignità scientifica

(¹) F. Zirkel, *Mikroskopische Untersuchung über die glasigen und halbglasigen Gesteine.* Zeitschr. d. deutschen geol. Ges., 1867, *19*, 737.

(²) F. Zirkel, *Beiträge zur geologischen Kenntnis der Pyrenäen.* Zeitschr. d. deutschen geol. Gesell., 1867, *19*, 68.

(³) F. Zirkel, *Ueber die mikroskopische Struktur der Leucite und die Zusammensetzung leucitführender Gesteine.* Zeitschr. d. deut. geol. Gesell., 1868, *20*, 97; *Ueber die Verbreitung mikroskopischer Nepheline.* N. Jahrb. f. Min. etc., 1868, 697; *Leucitgesteine im Erzgebirge*, Poggend. Ann., 1869, *136*, 544; *Mikromineralog.* Mitteilungen, N. Jahrb. f. Min. etc., 1870, 801.

(⁴) F. Zirkel, *Untersuchungen über die mikroskopische Zusammensetzung und Struktur der Basaltgesteine.* Bonn 1870.

(⁵) Si racconta che il celebre mineralogista Carlo Federico Naumann avesse insistito presso il Ministro per far riparare un guasto al rubinetto dell'acqua al suo Museo, e che il Ministro rispondesse negativamente, meravigliandosi anzi che vi fosse un robinetto in

un robinetto dell'acqua potabile nell'Istituto mineralogico di Lipsia; e vi successe naturalmente Ferdinando Zirkel, dimenticando il poco felice soggiorno di Kiel, ove la politica annessionista intralciava la vita universitaria. Zirkel insegnò e lavorò in Lipsia quasi 40 anni, dapprima con mezzi e in locali ristrettissimi. Ma quattro anni appresso, il nuovo Istituto mineralogico era pronto, e Zirkel vi potè spiegare la sua attività in un ambiente degno di lui; vero è che Zirkel sapeva adattarsi alle circostanze come nei primi passi fatti con Sorby, poichè lo spirito modifica l'ambiente e attira a sè i mezzi necessarî alle proprie esigenze; così la vita attiva dello Zirkel insegna ai giovani che l'ingegno supera gli ostacoli, senza del quale i mezzi più perfezionati possono poco: e a noi vien fatto di ricordare anche in questa, come altre volte in consimili contingenze, le auree parole che Goethe mette in bocca a Mefistofele, l'ironico cortigiano d'ogni umano orgoglio (1).

Ciò pregian gli scolari d'ogni parte,
ma non divenner giammai maestri d'arte.

Il classico lavoro di Zirkel è il trattato di petrografia pubblicato a Bonn nel 1866 (2). In pochi anni d'insegnamento Zirkel aveva saputo creare un corso di petrografia, che fino allora non esisteva in nessuna Università; questo trattato chiude il periodo della vecchia petrografia e con mirabile sintesi e arte raccoglie quanto fino allora si conosceva intorno al carattere mineralogico e strutturale delle roccie, intorno alle varie sistematiche, giaciture e genesi.

Nel 1893 questo trattato fondamentale vide la seconda edizione (3) in tre grandi volumi interamente rifatta su base più ampia e moderna. Con una chiarezza non facile a raggiungersi e con una ricchezza letteraria meravigliosa che abbraccia le pubblicazioni di tutto il mondo, Zirkel estende la trattazione a tutte le roccie, eruttive, cristalline e sedimentarie, allontanandosi assai, nella sistematica, dalla scuola allora dominante, sollevando perciò polemiche vivaci, ma contenute sempre da parte dello Zirkel nell'àmbito delle osservazioni ed esperienze.

Una scuola esigente, e non sempre conscia delle difficoltà che incontra la separazione delle roccie filoniane dalle altre roccie massicce, si era levata contro la nuova sistematica dello Zirkel, sostenendo che la differenzia-

---

un laboratorio mineralogico. Carlo Naumann non credette rimanere al suo posto sotto autorità così grette.

(1) *Das preisen die Schüler allerorten,*
Sind aber keine Weber geworden.
(W. Goethe, *Faust*).

(2) F. Zirkel, *Lehrbuch der Petrographie*, due vol., Bonn 1866.

(3) F. Zirkel, *Lehrbuch der Petrographie*, tre vol., 2a ediz. Leipzig 1893-1894.

zione dei magma ha luogo nelle roccie filoniane principalmente, per contintingenze esterne, in basiche e acide, ragione per cui esse sono da distinguersi dalle altre. Le molteplici osservazioni che dippoi si sono accumulate da ogni parte, ribadirono queste vedute, ma non si deve dimenticare che Zirkel diede al fenomeno della differenziazione il giusto peso, come, fra altro, dimostra, se vi sia di bisogno, la sua conferenza tenuta a St. Louis [1] sulla petrografia e sulle scienze affini, magistralmente applicando la termodinamica agli equilibrii nei sistemi eterogenei dei magma in via di cristallizzazione; e rendendo così palese che la petrografia entra nell'àmbito della chimica-fisica, e che perciò la sistematica naturale deve prendere le mosse da questo principio.

Con la morte di Carlo Naumann si trovò esaurita la 9ª edizione del suo trattato di mineralogia. L'ordinamento del libro, lo svolgimento della materia fecero di questa mineralogia una delle migliori guide per gli studiosi; Zirkel ne comprese l'importanza e si fece un dovere di compilare le susseguenti edizioni sullo stesso indirizzo, e tanto bene incontrò l'opera dello Zirkel che il corso di Carlo Naumann vide la 15ª edizione nel 1907 [2].

Nel ricordare la vita e il lavoro scientifico dello Zirkel ho toccato solamente quei punti che rendono più spiccata l'indole dello scienziato, più palese il suo merito; nè, credo, sarei riuscito efficace, se avessi parlato di moltissime opere, che adornano la sua cultura nella cristallografia, mineralogia, fisica e chimica-fisica. Così non citai nemmeno il suo trattato di fisiologia dei minerali e delle roccie [3], nè la petrografia microscopica, pubblicata per cura del Comitato americano per l'esplorazione geologica del 40° parallelo [4] nè altre minori [5].

È notevole che Zirkel nella tarda età riprese a studiare quegli stessi prodotti vulcanici, che gli fornirono nell'età giovanile il ricco materiale di ricerche con cui incomincia a segnalarsi il suo ingegno, dimostrando che vi

[1] F. Zirkel, *Ueber die gegenseitigen Bezichungen zwischen der Petrographie und angrenzenden Wissenschaften*. Adress presented at the international Congress of arts and sciences, Univ. Expos. St. Louis, 22 sept. 1904. Journ. of Geology., vol. XII, n. 6, 485.

[2] *Elemente der Mineralogie; begründet durch C. F. Naumann*, 10te Auf., 1877; 11te Auf., 1881; 12te Auf., 1885; 13te Auf., 1898; 14te Auf., 1901; 15te Auf., 1907.

[3] F. Zirkel, *Die mikroskopische Beschaffenheit der Mineralien und Gesteine*. Leipzig 1873.

[4] F. Zirkel, *Microscopical Petrography* (*United States geological exploration of the fortith Parallel*) Washington 1876; idem, *Ueber die Kristallinischen Gesteine längs des 40. Breitegrades*, Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wissenschaften. Sitzb. 29 Jan. 1877.

[5] F. Zirkel, *Ueber den Zirkon als mikroskopischer Gesteinsgemengteil*, Brieftl. Mitt. N. Jahrb. f. Min. etc. 1880, I, 89; Idem, *Zur Geschichte des sächsischen Bergbaues*, Festrede. Zeitschr. f. Bergrecht, *28*, 344; idem e R. Reinisch, *Untersuchung des von Enderby-Land gedredschten Gesteinsmaterials*. Wissenschaftl. Ergebnisse der deutschen Tiefseeexpedition auf d. Dampfer « Valdivia » 1898-99, 10 Lief., 2. Petrogr. I, pag. 37, Jena 1905; idem, *Zur Literatur über die Uraschen der abweichenden Kristalltracht*, Tschermak's Min. u. Petr. Mitteilungen. *25*, 351, Wien 1906.

era ancora da fare. Infatti i suoi ultimi lavori si riferiscono alle differenziazioni primeve dei basalti, ossia degli inclusi che si compongono con 23 minerali primarî (1). Era prezzo dell'opera chiarire l'apparizione di essi in combinazioni diverse, e di far risaltare la più strana antitesi fra la composizione chimica delle roccie basaltiche e la costituzione di essi.

A 70 anni Zirkel non si sentì più in forze di proseguire nell'insegnamento, e si ritirò nel 1909 nella sua città natale. Ma ancora là, circondato dagli amici e visitato dai suoi antichi allievi affezionati, non cessò di occuparsi della sua scienza prediletta (2).

Conservò egli la sua attività di spirito fino agli ultimi giorni, benchè toccasse l'età di 74 anni, e l'11 giugno del 1912 spirò.

Così si spense una vita operosa felicemente iniziata e tranquillamente compiuta nella estimazione degli scienziati, amici ed allievi. Tutte le principali Accademie scientifiche d'Europa lo accolsero nel loro seno; molte società scientifiche lo onorarono; la nostra Accademia lo elesse Socio il 9 agosto 1899.

Ecco la vita di Ferdinando Zirkel; giovi pertanto d'averla fatta palese sì perchè a lui ne venga da tutti quella lode, che è premio delle azioni dei saggi; e sì perchè ancora molti sull'esempio di lui si accendano dell'amore per la scienza e si inspirino al bene dell'umanità.

(1) F. Zirkel, *Ueber Urausscheidungen in rheinischen Basalten.* Abhandl. d. Königl. sächs. Ges. d. Wissensch. Mathem. phys. Klasse *28*, n. III. 103, 1903; idem, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Urausscheidungen im Basalt vom Finkenberg bei Bonn,* Centralbl. f. Min. n. 14, 417, 1908.

(2) F. Zirkel, *Ueber Quarz in Basalten.* Tschermak's Min. u. Petrogr. Mitteil., *28*, 298, 1909; idem, *Ueber die granatreichen Einschlüsse im Basalt des Finkenbergs bei Bonn,* Centralbl. f. Min. etc. *21*, 657, 1911.

E. M.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA
presentate nella seduta del 5 febbraio 1913.

Abetti G. — Il sistema binario τ *Cygni*. (Estr. dalle « Memorie della Società degli Spettroscopisti italiani », vol. I, ser. 2ª). Catania, 1912. 4°.

Di Legge A. — Lorenzo Respighi; una pagina di storia dell'astronomia romana. (Estr. dalla « Riv. di Astronomia e Scienze affini », an. VI). Torino, 1912. 8°.

Di Stefano G. — La Dolomia principale dei dintorni di Palermo e di Castellammare del Golfo (Trapani). (Estr. dalla « Palaeontographia italica », vol. XVIII). Pisa, 1912. 8°.

Greenhill G. — The dynamics of mechenical Hight. London. 1912. 8°.

Geerrini G. — Beîtrag zum Studium der Anaphylaxie. Ueber Anaphylaxie durch Gewebe- und Bakterienproteide. Jena, 1912. 8°

Guerrini G. — Di alcuni fatti di secrezione studiati nell'epitelio intestinale dell' *Ascaris Megalocephala*. (Extr. des « Archives de Parasitologie », t. XIV). Paris, 1910. 8°.

Guerrini G. — I Trematodi parassiti dell'uomo. (Estr. dalla Riv. mensile di scienze nat. (Natura), vol. III). Pavia, 1912. 8°.

Guerrini G. — Index Parasitorum qui extant in Instituto Pathologico R. Sch. Sup. Medic. Veter. Mediolani. Bologna, 1909. 8°.

Guerrini G. — Rendiconto III. Anno scolastico 1909-1910. Milano, 1910. 8°.

Guerrini G. — Sulla così detta tossicità degli ascaridi. (Estr. dallo « Sperimentale », an. LXIV). Firenze. 1910, 8°.

Guerrini G. — Sulla fisiopatologia dello Shock anafilattico. Torino, 1911. 8°.

Guerrini G. — Sur la prétendue toxicité des ascarides. Observations critiques et recherches expérimentales. (Extr. des « Archives italiennes de Biologie », t. IV). Pise, 1911. 8°.

Guerrini G. — Ueber die sogenannte Toxizität der Cestoden. Jena, 1911. 8°.

Janet Ch. — Constitution morphologique de la bouche de l'insecte. Limoges, 1911. 8°.

Janet Ch. — Le Sporophyte et le Gamétophyte du Végétal. Le Soma e le germen de l'insecte. Limoges, 1912. 8°.

Janet Ch. — Organes sensitifs de la mandibule de l'abeille (*Apis mellifera* L. ☿). (Extr. d. « Comp rend. hebdom. des séanc. de l'Acad. d. Sciences », t. 151). Limoges, 1910. 8°.

Janet Ch. — Sur l'existence d'un organe chordotonal et d'une vésicule pulsatile antennaires chez l'abeille et pur la morphologie de la tête de cette espèce. Limoges, 1911. 8°.

Lacroix M. A. — Les niobotantalotitanates uranifères (radioactifs) des pegmatites de Madagascar; leur association fréquente à des minéraux bismuthifères. (Extr. des « Comptes rend. des séanc. de l'Acad. des Sciences », t. 154). Paris, 1912. 8°.

Lacroix M. A. — Les roches grenues, intrusives dans les brèches basaltiques de la Réunion: leur importance pour l'interprétation de l'origine des enclaves homoeogènes des roches vulcaniques. (Extr. des « Comptes rend. des

séanc. de l'Acad. des Sciences », t. 155). Paris, 1912. 8°.

LACROIX M. A. — L'origine du quartz transparent de Madagascar. (Extr. des « Comptes rend. des séan. de l'Acad. des Sciences », t. 155). Paris, 1912. 8°.

LACROIX M. A. — Les pegmatites gemmiféres de Madagascar. (Extr. des « Comptes rend. des séanc. de l'Acad. des Sciences », t. 155). Paris, 1912. 8°.

LACROIX M. A. — Note préliminaire sur quelques minéraux de Madagascar dont plusieurs peuvent être utilisés comme gemmes. (Extr. des « Comptes rend. des séanc. de l'Acad. des Sciences », t. 155). Paris, 1912. 8°.

LACROIX M. A. — Sur la constitution minéralogique des volcans de l'île de la Réunion. (Extr. des « Comptes rend. des séanc. de l'Acad. des Sciences », t. 155). Paris, 1912. 8°.

LACROIX M. A. — Sur les gisements de corindon de Madagascar. (Extr. des « Comptes rend. des séanc. de l'Acad. des Sciences », t. 155). Paris, 1912. 8°.

LACROIX M. A. — Sur les mineraux de la pegmatite d'Ampangabé et de ses environs (Madagascar) et en particulier sur un minéral nouveau (ampangabéite). Paris, 1912. 8°.

LACROIX M. A. — Sur l'existence de la bastnaésite dans les pegmatites de Madagascar. Les propriétés de ce minéral. (Extr. du « Bulletin de la Société française de Minéralogie », t. XXXV). Paris, 1912. 8°.

LACROIX M. A. — Sur l'existence de roches à néphéline dans les schistes cristallins de Madagascar. (Extr. des « Comptes rend. des séanc. de l'Acad. des Sciences », t. 155). Paris, 1912. 8°.

LACROIX M. A. — Sur quelques minéraux des pegmatites du Vakinankaratra (Madagascar). (Extr. du « Bulletin de la Société française de Minéralogie », t. XXXV). Paris, 1912. 8°.

LACROIX M. A. — Un voyage au pays des Béryls (Madagascar). Paris, 1912. 8°.

LONGO B. — Di nuovo sul *Ficus carica* L. (Estr. dal « Bull. della Soc. bot. italiana »). Firenze, 1912. 8°.

LOVISATO D. — Da Cagliari a Thiesi. Altre specie nuove di *Clypeaster miocenici*. (Estr. dalla « Palaeontographia Italica », t. XVIII). Pisa, 1912. 8°.

MILLOSEVICH E. — Il Calendario Arabo. (Estr. dal « Bollett. della R. Società Geogr. », 1913). Roma, 1913. 8°.

PASCAL E. — Il mio integrafo polare e le sue applicazioni (con 8 tavole). (Estr. dal « Giornale di matematiche di Battaglini », vol. L). Napoli, 1912. 8°.

PENSUTI V. — Il concetto della contagiosità della tubercolosi, nell' antichità fino a G. B. Morgagni. (Estr. dal vol. II « La contagiosità ed evitabilità della Tubercolosi nella Scienza e nel Diritto pubbl. ital. »). Pisa, 1911. 8°.

PENSUTI V. — Memorie dell antica Roma. Conferenza. (Estr. dalla « Gazzetta Medica di Roma », 1899). Roma, 1899. 8°.

PENSUTI V. — Relazione sommaria dei lavori del 1° Congresso Nazion. di Storia critica delle scienze mediche e naturali. Roma, 1912. (Estr. dalla « Riv. di storia crit. delle sc. mediche e naturali », an. III). Grottaferrata, 1912. 8°.

PENSUTI V. — Saggio sugli errori principali nella storia della medicina. Conferenza. (Estr. dalla « Gazzetta Medica di Roma », 1900). Roma, 1900, 8°.

PENSUTI V. — Su di un manoscritto inedito del 1582. (Estr. dal vol. pubbl. nel XXV anno d'insegn. del prof. Barduzzi). Livorno, 1911. 8°.

PENSUTI V. — Sulla medicina e sulla ospitalità nel medio evo anteriormente al 1000. (Estr. dagli « Atti del Congresso Internaz. di scienze storiche », vol. XII). Roma, 1904. 8°.

PIZZETTI P. — Principii della teoria meccanica della figura dei pianeti. Pisa, 1913. 8°.

REINA V. — La XVII conferenza generale della Associazione geodetica internazionale in Amburgo, 1912. (Estr.

dalla « Riv. geograf. italiana », an. XIX). Firenze, 1912. 8°.

Rizzi M. — Sullo sviluppo dell'uovo di « *Bombyx* (*sericaria*) *Mori* L. », nel primo mese dalla deposizione. (Estr. dal « Redia », vol. VIII). Firenze, 1912. 8°.

Rosario P. — Saladino Ferro da Ascoli, medico condotto. Contributo alla storia della Medicina pugliese, nel secolo XV. (Estr. dalla « Riv. di Storia critica delle Sc. Med. e Natur. », 1910). Faenza, 1910. 8°.

Söderbaum H. G. — Jac. Berzelius; Lettres publiées au nom de l'Academie Royale des Sciences de Suède. II. Correspondance entre Berzelius et Sir Humphry Davy (1808-1825). Upsala, 1912. 8°.

Pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei. Tomo I-XXIII
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti. Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XXI. (1892-1913). 1° Sem. Fasc. 6.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XXI. (1892-1912). Fasc. 7°-10°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IX. Fasc. 8°
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia è di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*

Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 16 marzo 1913.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

PERSONALE ACCADEMICO

(*) Questa Nota sarà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 6 aprile 1913.* **N. 7.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 6 aprile 1913.

Volume XXII.° — Fascicolo 7°

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite nei Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 6 aprile 1913.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Formole generali per le superficie riferite alle loro linee asintotiche con alcune applicazioni* Nota del Socio Luigi Bianchi.

1. Le formole per la teoria generale delle superficie a curvature opposte, riferite alle loro linee asintotiche come a linee coordinate, sono state poste sotto varie forme, tra le quali notevolissima è quella di Lelieuvre, che pone questa teoria in relazione colle equazioni di Moutard del tipo

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial u\,\partial v}=M\theta\,.$$

ed ha la massima importanza per la teoria delle deformazioni infinitesime delle superficie flessibili ed inestendibili.

Nella presente Nota mi propongo di far conoscere un'altra forma delle equazioni stesse, che può riuscire vantaggiosa in diverse ricerche, e conduce ad una nuova nozione di *equazioni intrinseche* per le superficie a curvature opposte.

Dimostreremo che, per individuare una tale superficie, si possono dare ad arbitrio i seguenti elementi: 1° *due asintotiche* C, Γ *di diverso sistema*, 2° *l'espressione della curvatura* K *in funzione dei parametri* u, v *delle asintotiche*. Volendo meglio precisare queste condizioni iniziali, è da osservarsi che le due curve C, Γ, pure essendo date arbitrariamente, dovranno incrociarsi in un punto O dello spazio ed ivi avere torsioni eguali e di segno contrario e piano osculatore comune, condizioni queste notoriamente

necessarie (teorema d'Enneper). Quanto ai parametri u, v, noi li supporremo dati, per fissare le idee, dagli archi stessi delle curve Γ, C, contati a partire dal loro punto comune O. Allora l'espressione $K = K(u, v)$ della curvatura (negativa) potrà assumersi affatto ad arbitrio, purchè soddisfi alla condizione (necessaria) di ridursi lungo le curve C, Γ al quadrato, cangiato di segno, della torsione di queste curve.

Fissati così arbitrariamente questi elementi, dimostreremo esistere *una ed una sola superficie* S che contiene C, Γ come asintotiche, e la cui curvatura K ha l'espressione prefissata

$$K = K(u, v).$$

Ad assicurare per altro l'applicabilità dei teoremi generali della teoria delle equazioni a derivate parziali al caso nostro, sarà necessario che ci restringiamo al *campo analitico*; pertanto le curve date C, Γ, come pure l'espressione $K(u, v)$ della curvatura, e la superficie finale stessa saranno supposte *analitiche*.

Una prima applicazione del teorema generale viene fatta nella presente Nota alle superficie caratterizzate dalla espressione

$$\text{(A)} \qquad K = -\frac{1}{[\varphi(u) + \psi(v)]^2}$$

della curvatura; una superficie di questa classe (A) viene determinata appena se ne fissano (ad arbitrio) due asintotiche C, Γ di diverso sistema. Si sa che le superficie (A) sono geometricamente caratterizzate dall'appartenere, come falde focali, a congruenze W per le quali le curvature in punti corrispondenti delle due falde focali risultano eguali. Le superficie loro *associate* nelle deformazioni infinitesime possono deformarsi in modo continuo con conservazione del sistema coniugato (u, v) e dànno tutte e sole le superficie con *sistema coniugato persistente*.

Di queste ultime superficie, dopo le ricerche fondamentali di Peterson e Cosserat, molti altri geometri si sono occupati, anche in tempi recenti. Ma nessuno sembra avere avuto conoscenza della teoria delle *trasformazioni per congruenze* W per le superficie della classe (A), già da me stabilita nel 1890 e riportata nel volume II delle mie *Lezioni* (§§ 249-252). Servendosi di queste trasformazioni, si possono trovare, *con sole quadrature*, quante si vogliano superficie con sistema coniugato persistente, ed in questo risultato generale sono incluse, come casi particolarissimi, molte delle ricerche posteriori indicate.

Credo pertanto opportuno di ritornare nella presente Nota su quei metodi di trasformazione, limitandomi, per brevità, al caso di quelle speciali superficie S della classe (A) che sono caratterizzate dall'avere *per asintotiche di un sistema curve a torsione costante*, per le quali cioè una delle

due funzioni $\varphi(u)$, $\psi(v)$ si riduce ad una costante. Qui poniamo le trasformazioni sotto nuova forma e studiamo i sistemi (S) di tali superficie che nascono dall'applicare una successione continua di trasformazioni *infinitesime* della classe indicata. Come nel caso particolare delle superficie pseudosferiche ($\varphi(u) = \text{cost}$, $\psi(v) = \text{cost}$), ove si generano i sistemi obliqui di Weingarten, così anche nel caso attuale le traiettorie descritte dai singoli punti della superficie S sono *curve di Bertrand*, però di famiglia variabile coll'asintotica a torsione costante del sistema.

2. Abbiasi una superficie S a curvatura K negativa, che riferiamo alle sue linee asintotiche reali u, v e sia

$$ds^2 = H_1^2 du^2 + 2H_1H_2 \cos\omega \, du \, dv + H_2^2 dv^2 \tag{1}$$

il quadrato del suo elemento lineare, dove

$$ds_u = H_2 \, dv \quad , \quad ds_v = H_1 \, du \tag{2}$$

indicano gli archi elementari delle rispettive asintotiche $u = \text{cost}$, $v = \text{cost}$, ed $\omega = \omega(u, v)$ l'angolo delle asintotiche stesse. Indicheremo poi la curvatura (negativa) K con

$$K = -\frac{1}{T^2}.$$

Per il teorema d'Enneper (precisato nel segno) le torsioni $\frac{1}{T_u}$, $\frac{1}{T_v}$ delle asintotiche $u = \text{cost}$, $v = \text{cost}$ sono rispettivamente eguali l'una a $\frac{+1}{T}$, l'altra a $\frac{-1}{T}$, e noi supporremo

$$\frac{1}{T_u} = \frac{1}{T} \quad , \quad \frac{1}{T_v} = -\frac{1}{T}. \tag{4}$$

Come triedro principale nel punto (x, y, z) della superficie, introduciamo il triedro delle tre direzioni principali per l'asintotica $u = \text{cost}$: tangente, normale principale e binormale, i cui rispettivi coseni di direzione saranno indicati al solito con (α, β, γ), (ξ, η, ζ), (λ, μ, ν).

Le derivate di x, y, z rapporto ad u, v possono scriversi sotto la forma

$$\frac{\partial x}{\partial u} = H_1(\alpha \cos\omega + \xi \,\text{sen}\,\omega) \quad , \quad \frac{\partial x}{\partial v} = H_2 \alpha \tag{5}$$

colle analoghe per y, z; ed è da notarsi che con queste formole si vengono ad attribuire ai coseni di direzione (X, Y, Z) della superficie i valori [1]

$$X = -\lambda \quad , \quad Y = -\mu \quad , \quad Z = -\nu. \tag{6}$$

[1] Cfr. *Lezioni*, vol. I, pag. 113.

Denotando con $\frac{1}{\varrho_u}$ la flessiône delle $u = \text{cost}$, abbiamo dalle formole di Frenet

$$\frac{d\alpha}{ds_u} = \frac{\xi}{\varrho_u} \quad , \quad \frac{d\xi}{ds_u} = -\frac{\alpha}{\varrho_u} - \frac{\lambda}{T_u} \quad , \quad \frac{d\lambda}{ds_u} = \frac{\xi}{T_u} ,$$

e se introduciamo una nuova funzione L, ponendo

$$(7) \qquad \frac{1}{\varrho_u} = \frac{L}{H_2} ,$$

potremo scrivere

$$(8) \qquad \frac{\partial \alpha}{\partial v} = L\xi \quad , \quad \frac{\partial \xi}{\partial v} = -L\alpha - \frac{H_2}{T}\lambda \quad , \quad \frac{\partial \lambda}{\partial v} = \frac{H_2}{T}\xi .$$

Ora, le linee u, v essendo le asintotiche, pei coefficienti D, D'', D' della seconda forma fondamentale della superficie abbiamo

$$D = D'' = 0$$

$$(9) \qquad \frac{D'}{H_1^2 H_2^2 \operatorname{sen}^2 \omega} = -K = \frac{1}{T^2} .$$

Ma precisiamo anche il segno da attribuirsi a D' paragonando l'ultima delle (8) e le (6) colle formole fondamentali (II), pag. 117 delle *Lezioni*, e così si trova

$$(9) \qquad \frac{D'}{H_1 H_2 \operatorname{sen} \omega} = \frac{1}{T} .$$

Dopo di ciò, dalla formola (l. c.)

$$\frac{\partial X}{\partial u} = \frac{FD'}{EG - F^2} \frac{\partial x}{\partial u} - \frac{ED'}{EG - F^2} \frac{\partial x}{\partial v} ,$$

paragonando colle precedenti, si deduce

$$\frac{\partial \lambda}{\partial u} = \frac{H_1}{T} (\alpha \operatorname{sen} \omega - \xi \cos \omega) .$$

In fine, per calcolare anche le derivate di α, ξ rapporto ad u, introduciamo l'altra *rotazione*

$$M = S\xi \frac{\partial \alpha}{\partial u} = -S\alpha \frac{\partial \xi}{\partial u} .$$

e risulterà

$$\frac{\partial \alpha}{\partial u} = M\xi - \frac{H_1 \operatorname{sen} \omega}{T} \lambda \quad , \quad \frac{\partial \xi}{\partial u} = -M\alpha + \frac{H_1 \cos \omega}{T} \lambda .$$

Così per una qualunque superficie S, riferita alle sue linee asintotiche (u, v), abbiamo le formole fondamentali che riuniamo nel quadro seguente:

$$
\text{(I)}\quad\left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial x}{\partial u}=H_1(\alpha\cos\omega+\xi\operatorname{sen}\omega)\;,\quad \frac{\partial x}{\partial v}=H_2\alpha\\
&\frac{\partial \alpha}{\partial u}=M\xi-\frac{H_1\operatorname{sen}\omega}{T}\lambda\;,\quad \frac{\partial \xi}{\partial u}=-M\alpha+\frac{H_1\cos\omega}{T}\lambda\;,\\
&\qquad\qquad\frac{\partial \lambda}{\partial u}=\frac{H_1}{T}(\alpha\operatorname{sen}\omega-\xi\cos\omega)\\
&\frac{\partial \alpha}{\partial v}=L\xi\;,\quad \frac{\partial \xi}{\partial v}=-L\alpha-\frac{H_2}{T}\lambda\;,\quad \frac{\partial \lambda}{\partial v}=\frac{H_2}{T}\lambda\,.
\end{aligned}\right.
$$

Restano da scrivere le *condizioni di integrabilità* pel sistema (I), equivalenti alle equazioni di Gauss e di Codazzi.

Per le rotazioni, che figurano nella seconda e terza linea del quadro (I), troviamo le tre

$$
\left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{H_1\cos\omega}{T}\right)+\frac{\partial}{\partial u}\left(\frac{H_2}{T}\right)=\frac{H_1\operatorname{sen}\omega}{T}L\\
&\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{H_1\operatorname{sen}\omega}{T}\right)=-\frac{H_2}{T}M-\frac{H_1\cos\omega}{T}\lambda\\
&\frac{\partial L}{\partial u}-\frac{\partial M}{\partial v}+\frac{H_1H_2\operatorname{sen}\omega}{T^2}=0\,,
\end{aligned}\right.
$$

e per le traslazioni, nella prima linea del quadro (I), le altre due

$$
\left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial v}(H_1\cos\omega)-\frac{\partial H_2}{\partial u}=H_1\operatorname{sen}\omega\,.\,L\\
&\frac{\partial}{\partial v}(H_1\operatorname{sen}\omega)=H_2M-H_1\cos\omega\,.\,L\,.
\end{aligned}\right.
$$

Combinando opportunamente queste cinque equazioni, si ottiene subito il sistema equivalente seguente:

$$
\text{(II)}\quad\left\{\begin{aligned}
&\frac{\partial H_2}{\partial u}=\frac{H_1\cos\omega}{2T}\frac{\partial T}{\partial v}+\frac{H_2}{2T}\frac{\partial T}{\partial u}\\
&\frac{\partial L}{\partial u}=\frac{1}{2H_2T}\left(\frac{H_1\operatorname{sen}\omega}{2T}\frac{\partial T}{\partial v}-H_1\cos\omega L\right)+\\
&\qquad\qquad+H_1\operatorname{sen}\omega\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{1}{2H_2T}\frac{\partial T}{\partial v}\right)-\frac{H_1H_2\operatorname{sen}\omega}{T^2}\\
&\frac{\partial H_1}{\partial v}=\frac{H_1}{2T}\frac{\partial T}{\partial v}+\frac{H_2\cos\omega}{2T}\frac{\partial T}{\partial u}\\
&\frac{\partial \omega}{\partial v}=-L-\frac{H_2\operatorname{sen}\omega}{2H_1T}\frac{\partial T}{\partial u}\,,
\end{aligned}\right.
$$

mentre la rotazione M risulta espressa dalla formola

$$M = \frac{H_1 \operatorname{sen} \omega}{2H_2 T} \frac{\partial T}{\partial v} . \tag{10}$$

Viceversa se le cinque funzioni H_1, H_2, ω, L, T di u, v soddisfano le (II), le formole (I), nelle quali per M si ponga il valore (10), dànno un sistema illimitatamente integrabile e definiscono (intrinsecamente) una superficie S, riferita alle sue asintotiche u, v.

3. Ora pensiamo la funzione $T = T(u, v)$ *assegnata a priori*, cioè assegnata l'espressione della curvatura $K = -\frac{1}{T^2}$. Il sistema (I) delle quattro equazioni del 1° ordine per le quattro funzioni incognite

$$H_2 , L , H_1 , \omega$$

è un così detto sistema canonico del 1° ordine completamente integrabile ([1]). La variabile u è principale per le funzioni (H_2, L), parametrica per le altre due (H_1, ω); invece v è principale per (H_1, ω) e parametrica per (H_2, L). Dai teoremi generali sui sistemi di equazioni a derivate parziali risulta che esiste uno ed un solo sistema integrale (olomorfo) che soddisfi alle condizioni iniziali seguenti:

1ª) H_2, L si riducono, per un valore particolare di u, sia $u = 0$, a funzioni arbitrarie date (olomorfe) della variabile v:

$$H_2(0, v) \quad , \quad L(0, v) ;$$

2ª) H_1, ω si riducano similmente per $v = 0$ a funzioni arbitrarie (olomorfe) di u

$$H_1(u, 0) \quad , \quad \omega(u, \omega) .$$

[La funzione data $T(u, v)$ si suppone alla sua volta olomorfa].

Interpretando geometricamente queste condizioni, veniamo appunto a stabilire il teorema sulle equazioni intrinseche, indicato al n. 1, come ora andiamo a verificare.

Occupiamoci dapprima della parte del teorema che si riferisce alla *unicità*, e supponiamo adunque che le asintotiche $u = 0$, $v = 0$ debbano

([1]) Usiamo qui la locuzione introdotta dal Bourlet nella sua Memoria: *Sur les équations aux dérivées partielles simultanées,* Annales de l'École Normale Supérieure 3ème série, tom. VII (1891) Snpplément.

I sistemi di equazioni a derivate parziali che si presentano nella massima parte delle ricerche di geometria infinitesimale appartengono alla forma tipica del Bourlet, od a questa si possono ridurre. Diventa quindi, anche geometricamente, d'importanza fondamentale il teorema per l'esistenza degli integrali stabilito a pag. 35 della citata Memoria (teorema VIII).

rispettivamente ridursi a due curve (analitiche) prefissate C, Γ, che si incrociano in un punto O dello spazio e soddisfano alle altre condizioni enumerate al n. 1. Fissiamo ancora che i parametri v, u abbiano il significato degli archi di queste rispettive curve C, Γ, contati a partire da O. Saranno per ciò note, come funzioni (olomorfe) di v, le due curvature

$$\frac{1}{\varrho_u} \quad , \quad \frac{1}{T_u}$$

della $C(u=0)$, e così come funzioni (olomorfe) di u le curvature

$$\frac{1}{\varrho_v} \quad , \quad \frac{1}{T_v}$$

della $\Gamma(v=0)$. Si suppone inoltre che la funzione prefissata (olomorfa) $\frac{1}{T(u,v)}$ si riduca per $u=0$ alla $\frac{1}{T_u}$ e per $v=0$ alla $-\frac{1}{T_v}$, conformemente alle formole (4).

Dimostriamo che le condizioni geometriche imposte equivalgono appunto a fissare le funzioni iniziali

$$H_2(0,v) \quad , \quad L(0,v)$$
$$H_1(u,0) \quad , \quad \omega(u,0)\,.$$

Intanto, pel modo come abbiamo scelto i parametri u, v, risulta immediatamente

$$H_2(0,v)=1 \quad , \quad H_1(u,0)=1\,;$$

poi dalla (7)

$$L(0,v)=\left(\frac{1}{\varrho_u}\right)_{u=0}\,,$$

che dà $L(0,v)$ come funzione nota di v.

Per dimostrare in fine che anche $\omega(u,0)$ viene ad essere conosciuta, conviene calcolare gli elementi relativi alle asintotiche $v=\text{cost}$ del secondo sistema.

Indicando con $\alpha_1, \xi_1, \lambda_1$ ecc. i coseni delle tre direzioni principali di queste curve, troviamo subito dalle equazioni fondamentali (I)

$$\alpha_1=\alpha\cos\omega+\xi\,\text{sen}\,\omega\,,$$

e derivando rapporto ad u, coll'osservare le formole di Frenet e le (I) stesse, deduciamo

$$\frac{H_1}{\varrho_v}\xi_1=\left(\frac{\partial\omega}{\partial u}+M\right)(-\alpha\,\text{sen}\,\omega+\xi\cos\omega)$$

colle analoghe per η_1, ξ_1. Abbiamo quindi

$$\frac{1}{\varrho_v} = \frac{\varepsilon}{H_1}\left(\frac{\partial \omega}{\partial u} + M\right) \qquad (\varepsilon = \pm 1) \tag{11}$$

$$\xi_1 = \varepsilon(-\alpha \operatorname{sen} \omega + \xi \cos \omega),$$

dove il segno di $\varepsilon = \pm 1$ deve essere tale da rendere (secondo le convenzioni fondamentali) $\frac{1}{\varrho_v}$ positivo. Dopo ciò abbiamo

$$\lambda_1 = \varepsilon\lambda \quad , \quad \mu_1 = \varepsilon\mu \quad , \quad \nu_1 = \varepsilon\nu ,$$

$$\frac{1}{T_v} = -\frac{1}{T};$$

ed ora il segno da attribuirsi ad ε viene fissato, dalle condizioni geometriche iniziali, come positivo o negativo secondo che in O le due direzioni positive delle binormali a C, Γ sono concordanti ovvero opposte.

Ora facciamo nella (11) $v = 0$, ed osserviamo che $\frac{1}{\varrho_v}$ diventa una funzione nota di u, sia $F(u)$, mentre $H_1(u, 0) = 1$; e d'altra parte

$$\frac{1}{2T}\frac{\partial T}{\partial u} \quad , \quad \frac{1}{2T}\frac{\partial T}{\partial v}$$

diventeranno pure, per $v = 0$, funzioni note di u, diciamo

$$\left(\frac{1}{2T}\frac{\partial T}{\partial u}\right)_{v=0} = A(u) \quad , \quad \left(\frac{1}{2T}\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{v=0} = B(u).$$

Se poniamo ancora, per maggiore chiarezza,

$$\omega(u, 0) = \overline{\omega}(u) \quad , \quad H_2(u, 0) = \overline{H}_2(u),$$

la (10), ove si faccia $v = 0$, porge

$$(M)_{v=0} = \frac{\operatorname{sen} \overline{\omega}}{\overline{H}_2} \cdot B(u),$$

e la (11) diventa

$$\frac{d\overline{\omega}}{du} + \frac{\operatorname{sen} \overline{\omega}}{\overline{H}_2} B(u) = \varepsilon F(u).$$

D'altra parte la prima delle (II) dà per $v = 0$

$$\frac{d\overline{H}_2}{du} = B(u) \cos \overline{\omega} + A(u) \cdot \overline{H}_2 .$$

Le due equazioni del 1° ordine ora scritte per $\overline{\omega}(u)$, $\overline{H}_2(u)$ determinano queste funzioni dai loro valori iniziali per $u = 0$. Ma questi sono noti, il

secondo come eguale a *1*, il primo come il valore ω_0 dell'angolo sotto cui si incontrano le due curve C, Γ in O. Così è perfettamente fissata la funzione

$$\omega(u, 0) = \bar{\omega}(u),$$

come si era asserito, ed il teorema di unicità è dimostrato.

Ma è facile ora, invertendo le considerazioni superiori, di trasformarlo in teorema di esistenza. E invero, assunti i valori iniziali

$$H_2(0, v), L(0, v) \quad ; \quad H_1(u, 0), \omega(u, 0)$$

in modo conforme alle condizioni ottenute, si consideri il sistema integrale corrispondente delle (II)

$$H_2(u, v), L(u, v) \quad ; \quad H_1(u, v), \omega(u, v)$$

il quale, per quanto si detto, esiste ed è unico.

Dalle formole (I) risulterà definita una superficie S, riferita alle asintotiche u, v, e su questa le curve $u = 0, v = 0$ avranno le medesime *equazioni intrinseche* delle curve prescritte C, Γ, ma inoltre anche la stessa posizione relativa, e per ciò coincideranno con esse.

Il teorema è così stabilito nelle sue due parti e possiamo brevemente enunciarlo sotto la forma:

Per definire una qualunque superficie S *a curvature opposte si possono dare ad arbitrio due linee asintotiche di contrario sistema, e l'espressione della curvatura in ogni punto, come funzione dei parametri asintotici.*

Un'immediata conseguenza di questo teorema generale è che: se si mantiene fissa l'espressione di $K(u, v)$, indi anche le torsioni di C, Γ, *ma si fanno variare ad arbitrio le loro flessioni*, come pure la posizione relativa delle due curve, si ottiene un'infinità di superficie (dipendente da due funzioni arbitrarie); e queste si corrispondono punto a punto per eguaglianza di curvatura nei punti corrispondenti e con conservazione delle linee asintotiche (dei sistemi coniugati).

Matematica. — *Le equazioni generali della Dinamica e la legge di gravitazione*. Memoria del Corrisp. E. Almansi.

Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie*.

Meccanica. — *Sui fenomeni ereditarii*. Nota del Socio Vito Volterra.

Matematica. — *Resto nelle formole di quadratura, espresso con un integrale definito*. Nota del Corrisp. G. Peano.

Le precedenti Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Meccanica. — *Sulla deformazione degli anelli circolari elastici soggetti a forze distribuite lungo il contorno.* Nota dell'ingegnere GIUSEPPE ALBENGA, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Nello studio di linee elastiche alquanto complesse può tornare utile il prendere le mosse dal principio del minimo lavoro espresso sotto la forma implicitamente contenuta in alcune interessanti ricerche di Walter Ritz su problemi di teoria dell'elasticità ed illustrata chiaramente da Hans Lorenz-Danzig in una recente Nota [1].

Indichiamo con L_i il lavoro interno di deformazione del corpo che si considera, con L_a il lavoro eseguito dalle forze esterne durante la deformazione, ritenendo al solito che queste forze crescano con continuità dal valore zero al valore finale: il teorema del minimo lavoro può scriversi, seguendo i citati autori:

$$L_i - 2L_a = \text{valore estremo.} \tag{1}$$

Quando nella (1) si facciano esplicitamente comparire le forze esterne ed alcune semplici funzioni degli spostamenti dei punti del solido è possibile giungere con ovvie trasformazioni ad equazioni differenziali della linea elastica che si prestano ad una integrazione relativamente agevole.

Così quando la deformazione sia abbastanza piccola perchè valga il principio del minimo lavoro, possiamo trovare, partendo dalla (1), la deformata di un anello circolare, omogeneo, di spessore costante e piccolo rispetto al raggio, sollecitato da forze distribuite lungo il contorno. Questo problema che per alcuni casi particolari fu risoluto da Saint Venant fin dal 1843 [2] ha una importante applicazione nel calcolo delle condotte forzate di grande diametro, delle quali il prof. Guidi si è occupato in una serie di Memorie, che esauriscono l'argomento sotto ogni suo pratico aspetto [3].

Indichiamo con ξ ed η rispettivamente lo spostamento tangenziale e quello radiale di un punto generico, con p e q le componenti radiale e tangenziale della forza esterna per unità di lunghezza dell'asse ed atteniamoci

[1] Cfr. H. Lorenz, *Näherungslösungen von Problemen der Elastizitätstheorie* nella Physikalische Zeitschrift, 1913, pag. 71 e Memorie ivi citate.

[2] *Mémoire sur le calcul de la résistance et de la flexion des pièces solides à simple et à double courbure.* Comptes Rendus, Paris, tom. 17, pp. 942 e 1020.

[3] Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, 1911-12 e 1912-13; cfr. anche le belle ricerche di Colonnetti negli Atti dell'Accademia delle Scienze di Torino, 1911-12 e nei Rendiconti dei Lincei, 1912, 2° semestre.

per le altre notazioni alle *Lezioni sulla Scienza delle Costruzioni* del professore Guidi.

Per r (raggio dell'asse) abbastanza grande di fronte allo spessore dell'anello e trascurando al solito il lavoro di deformazione dovuto al taglio avremo:

$$L_i = \int_0^l \frac{M^2}{2EJ} ds + \int_0^l \frac{N^2}{2EF} ds \tag{2}$$

dove con l si indicò la lunghezza dello sviluppo dell'asse dell'anello. Ma, ricorrendo ad un sistema di coordinate polari avente l'origine nel centro dell'anello, abbiamo notoriamente [1]:

$$M = \pm \frac{EJ}{r^2}\left(\frac{d^2\eta}{d\varphi^2} + \eta\right). \tag{3}$$

Poichè nella (2) entra solo il quadrato del momento flettente è superflua ogni convenzione riguardo ai segni.

Avremo inoltre

$$N = EF\varepsilon_0. \tag{4}$$

Ora proiettando sulla posizione occupata da un elemento ds prima della deformazione la poligonale costituita dagli spostamenti ξ ed η degli estremi di esso e dalla posizione finale dell'elemento deformato, si ha

$$\eta = \frac{d\xi}{d\varphi} - r\varepsilon_0 \tag{5}$$

e di qui e dalla (4)

$$N = \frac{EF}{r}\left(\frac{d\xi}{d\varphi} - \eta\right). \tag{6}$$

Dalla (3) e dalla (6) risulta, sostituendo a ds il suo valore $r\,d\varphi$,

$$L_i = \frac{EJ}{2r^4}\int_0^l r\left(\frac{d^2\eta}{d\varphi^2} + \eta\right)^2 d\varphi + \frac{EF}{2r^2}\int_0^l r\left(\frac{d\xi}{d\varphi} - \eta\right)^2 d\varphi. \tag{7}$$

Si ha poi subito

$$L_a = \frac{1}{2}\int_0^l p\,\eta\, r\, d\varphi + \frac{1}{2}\int_0^l q\,\xi\, r\, d\varphi \tag{8}$$

e quindi per la (1) dovrà aversi:

$$\frac{EJ}{2r^4}\int_0^l\left(\frac{d^2\eta}{d\varphi^2} + \eta\right)^2 d\varphi + \frac{EF}{2r^2}\int_0^l\left(\frac{d\xi}{d\varphi} - \eta\right)^2 d\varphi - \int_0^l p\,\eta\, d\varphi - \int_0^l q\,\xi\, d\varphi = \text{valore estremo.} \tag{9}$$

[1] Vedasi ad es. A. Föppl, Technische Mechanik, vol. III, pag. 188, ed. 4ª od anche Encyclopädie d. Mathematischen Wissenschaften, IV, 2, II, pag. 337.

Ora il calcolo delle variazioni insegna che perchè sia minimo o massimo l'integrale

$$\int_0^l \mathrm{F}\left(\eta, \frac{d\eta}{d\varphi}, \frac{d^2\eta}{d\varphi^2}, \dots \frac{d^n\eta}{d\varphi^n}, \xi, \frac{d\xi}{d\varphi}, \frac{d^2\xi}{d\varphi^2}, \dots \frac{d^m\xi}{d\varphi^m}\right) d\varphi$$

devono esser soddisfatte le equazioni

$$(10) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial \mathrm{F}}{\partial \eta} - \dfrac{d}{d\varphi}\dfrac{\partial \mathrm{F}}{\partial \eta'} + \dfrac{d^2}{d\varphi^2}\dfrac{\partial \mathrm{F}}{\partial \eta''} - \dots + (-1)^n \dfrac{d^n}{d\varphi^n}\dfrac{\partial \mathrm{F}}{\partial \eta^{(n)}} = 0 \\ \text{e} \\ \dfrac{\partial \mathrm{F}}{\partial \xi} - \dfrac{d}{d\varphi}\dfrac{\partial \mathrm{F}}{\partial \xi} + \dots + (-1)^m \dfrac{d^m}{d\varphi^m}\dfrac{\partial \mathrm{F}}{\partial \xi^{(m)}} = 0, \end{cases}$$

dove con $\eta', \eta'', \dots \eta^{(m)}, \xi', \xi'', \dots \xi^{(m)}$ si indicano rispettivamente le derivate prima, seconda ..... n^{ma}, m^{ma} di η e di ξ rispetto a φ. Le costanti di integrazione che risultano dalla risoluzione delle (10) possono nel nostro caso determinarsi per mezzo di condizioni di posa o di simmetria senza che sia necessario aver ricorso alle equazioni ai limiti.

Avremo quindi per le (9) e (10)

$$(11) \quad \begin{cases} \dfrac{\mathrm{EJ}}{r^4}\left(\dfrac{d^4\eta}{d\varphi^4} + 2\dfrac{d^2\eta}{d\varphi^2} + \eta\right) - \dfrac{\mathrm{EF}}{r^2}\left(\dfrac{d\xi}{d\varphi} - \eta\right) = p \\ \text{e} \\ -\dfrac{\mathrm{EF}}{r^2}\left(\dfrac{d^2\xi}{d\varphi^2} - \dfrac{d\eta}{d\varphi}\right) = q. \end{cases}$$

Eliminando la ξ fra la derivata prima delle (11) e la seconda di esse risulta

$$(12) \quad \frac{\mathrm{EJ}}{r^4}\left(\frac{d^5\eta}{d\varphi^5} + 2\frac{d^3\eta}{d\varphi^5} + \frac{d\eta}{d\varphi}\right) = \frac{dp}{d\varphi} - q$$

e sostituendo a $\dfrac{d\eta}{d\varphi}$ il valore che si ricava dalla seconda delle (11)

$$(13) \quad \frac{\mathrm{EJ}}{r^4}\left(\frac{d^6\xi}{d\varphi^6} + 2\frac{d^4\xi}{d\varphi^4} + \frac{d^2\xi}{d\varphi^2}\right) = \frac{dp}{d\varphi} - q - \frac{\varrho^2}{r^2}\left(\frac{d^4q}{d\varphi^4} + 2\frac{d^2q}{d\varphi^2} + q\right)$$

dove si è fatto $\varrho^2 = \dfrac{\mathrm{J}}{\mathrm{F}}$.

La (12) e la (13) sono le equazioni trovate per altra via, con lunghi calcoli da Federhofer: per quanto esse appaiono a prima vista molto com-

plicate, pure nei casi della pratica si semplificano notevolmente [1]. In particolare nel caso di condotte forzate soggette all' influenza del peso proprio del tubo e alla pressione di acqua scompare il terzo termine del secondo membro della (13) e si giunge ad un'equazione relativamente semplice, anche volendo tener conto delle dilatazioni dell'asse.

D'ordinario è possibile trascurare gli allungamenti dell'asse dell'anello. In questo caso si ha facendo $\varepsilon_0 = 0$, per la (5)

$$\eta = \frac{d\xi}{d\varphi} . \tag{14}$$

La prima delle (11) diviene perciò

$$\frac{\mathrm{EJ}}{r^4}\left(\frac{d^4\eta}{d\varphi^4} + 2\,\frac{d^2\eta}{d\varphi^2} + \eta\right) = p \tag{15}$$

equazione differenziale lineare del 4° ordine, con equazione caratteristica molto semplice, la quale riesce utile quando l'anello sia sottoposto a sole forze radiali.

La (14) introdotta nella (12) dà poi

$$\frac{\mathrm{EJ}}{r^4}\left(\frac{d^6\xi}{d\varphi^6} + 2\,\frac{d^4\xi}{d\varphi^4} - \frac{d^2\xi}{d\varphi^2}\right) = \frac{dp}{d\varphi} - q \tag{16}$$

La (14) e la (16) sono le equazioni differenziali di un'asta ad asse circolare trovate da Lamb, studiando le piccole deformazioni dei solidi ad asse curvilineo [2].

Applichiamo i risultati precedenti al calcolo delle deformazioni di una condotta forzata orizzontale, posata lungo la generatrice infima e ripiena di acqua fino al vertice. Quando si trascuri di fronte all' unità il termine $\frac{1}{m^2}$, dove m è il coefficiente di Poisson, le equazioni ora trovate possono essere accettate.

Considerando come positive le forze dirette verso l'estremo della condotta, studiando l'equilibrio di un tronco lungo uno, misurando gli angoli a partire dalla verticale e assumendo come positivo il senso destrorso di rotazione si ha:

per la pressione idrostatica $p_1 = \omega r(1 - \cos\varphi)$

se con ω si indica il peso dell'acqua per unità di volume:

e per il peso proprio $p_2 = -\gamma s \cos\varphi$

$q = -\gamma s \operatorname{sen}\varphi$

[1] Cfr. Federhofer, *Theorie d. elastischen Kreisbogen* in Zeitschrift f. Architektur und Ingenieurwesen, 1910, col. 459 e *Zur Berechnung des Kreisringes*, ibid., 1912, pag. 303.

[2] Cfr. Lamb, *On the Flexure and the Vibrations of a curved Bar*. London Math. Society Proceedings, vol. 19, pag. 365 (1888).

dove γ è il peso specifico del materiale ed s lo spessore del tubo. Fatto

$$(\omega r + 2\gamma s)\frac{r^4}{EJ} = c$$

tanto la (13) quanto la (16) dànno

$$\frac{d^6\xi}{d\varphi^6} + 2\frac{d^4\xi}{d\varphi^4} + \frac{d^2\xi}{d\varphi^2} = c \operatorname{sen} \varphi . \tag{17}$$

In problemi di questa natura, quando il battente sul vertice della condotta è nullo può trascurarsi la dilatazione ε_0. Con questa ipotesi osservando che per

$$\varphi = 0 \qquad \xi = 0 \qquad \text{e T, sforzo di taglio} = 0$$

e per

$$\varphi = \pi \qquad \xi = 0 \qquad \text{ed } \eta = 0$$

e che inoltre la tangente nei punti $\varphi = 0$ e $\varphi = \pi$ rimane orizzontale, si ha con facili riduzioni

$$\xi = \frac{c}{8}[4\varphi(1 + \cos\varphi) - (\pi^2 - \varphi^2) \operatorname{sen}\varphi]$$

ed

$$\eta = \frac{c}{8}[4(1 + \cos\varphi) - 2 \operatorname{sen}\varphi - (\pi^2 - \varphi^2)\cos\varphi].$$

Le equazioni precedenti definiscono la linea elastica della condotta e i risultati di esse prendono forma semplicissima per i punti che inizialmente giacevano sopra i diametri orizzontale e verticale.

Lo spostamento del vertice della condotta è dato ad esempio, per le relazioni ora trovate, da

$$\eta_v = \frac{c}{8}(8 - \pi^2).$$

Le relazioni precedenti suppongono che la deformazione dell'anello non influisca sensibilmente sulla intensità e la direzione delle forze esterne. Questa ipotesi è sempre legittima quando gli spostamenti siano piccoli. I calcoli del prof. Guidi [1] mostrano come in pratica essa sia verificata quando le sollecitazioni del materiale siano inferiori al limite di elasticità. Solo in caso di anelli molto sottili e di conseguenza flessibilissimi i calcoli fatti più sopra cadono in difetto perchè le deformazioni e gli adattamenti dell'anello sotto l'azione delle forze esterne possono modificare sensibilmente le condizioni di equilibrio [2]

[1] Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, 1912-13.

[2] E. Winkler, nel 1860, aveva già notato questo fatto in un esteso studio sulla resistenza dei tubi e delle caldaie a vapore pubblicato nel Civilingenieur, vol. 6, col. 325 e 427. Si confrontino anche le critiche mosse dal Pearson ad alcuni dei risultati di queste ricerche nel II volume della History of the Theory of Elasticity, pag. 146 e seg.

Meccanica. — *Intumescenze e depressioni che dislivelli del letto determinano in un canale scoverto.* Nota di U. Cisotti, presentata dal Socio T. Levi-Civita.

Ebbi già a caratterizzare [1] l'andamento del pelo libero, in un canale scoverto a fondo orizzontale e in regime permanente, quando in una determinata sezione trasversale, e per tutta la larghezza, è rigidamente saldata sul letto una traversa verticale (fig. 1).

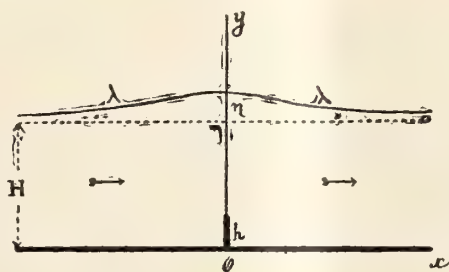



Fig. 1.

Più generalmente prendo ora in esame il caso in cui l'accidentalità del fondo è del tipo indicato in figura 2, essendo l'angolo α contato positivamente nel verso $x \longrightarrow y$, a partire dalla direzione positiva dell'asse x.

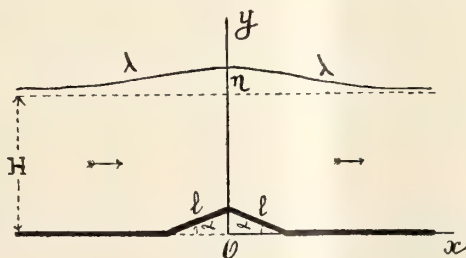



Fig. 2.

Il caso limite $\alpha = \frac{\pi}{2}$ corrisponde manifestamente alla fig. 1. Anche in generale si rende visibile una *intumescenza del pelo libero* nella regione soprastante la irregolarità del fondo.

[1] *Sull'intumescenza del pelo libero nei canali a fondo accidentato.* Questi Rendiconti, 5 maggio 1912, pp. 588-593.

Il fenomeno si presenta alquanto differente quando il letto del canale è invece conformato come mostra la figura 3.

In luogo di una intumescenza si ha una *depressione del pelo libero.* Tuttavia, dal punto di vista analitico, basterà cambiare segno ad α per passare da un caso all'altro [1].

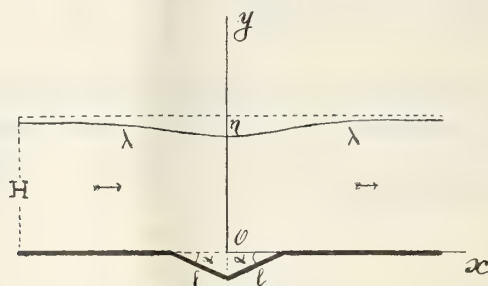



Fig. 3.

Come già feci rilevare nella Nota citata, il campo della gravità non reca sensibile influenza sul fenomeno se la velocità assintotica c della corrente è abbastanza rilevante rispetto a $\sqrt{2gh}$ (dove $h = l \operatorname{sen} \alpha$ e g è l'accelerazione di gravità) per cui del rapporto di quest'ultima alla prima si possono ritenere trascurabili le potenze superiori alla prima. Valendomi di questa favorevole circostanza mi propongo di assegnare l'integrale del moto della corrente, supposto permanente ed irrotazionale. La questione si può far rientrare in un problema già discusso [2], e condurla alle quadrature. La effettiva valutazione di queste quadrature presenta gravi difficoltà. Tuttavia nel caso, praticamente più interessante, in cui l'accidentalità del fondo è abbastanza poco rilevante rispetto alla profondità media del canale (H), per cui del rapporto $\frac{h}{H}$ sono da trascurarsi le potenze superiori alla seconda, si possono assegnare le espressioni definitive degli elementi salienti del fenomeno.

Così per il massimo distacco del pelo libero dal livello medio ($y = H$) [*altezza della intumescenza*, se α è *positivo; profondità della depressione*, se α è *negativo*] si ottiene l'espressione

$$\text{(I)} \qquad \eta = \frac{|\alpha \; l^2 \operatorname{sen}^2 \alpha}{2\pi H} \left[\frac{\Gamma\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)}{\Gamma\left(\frac{\alpha}{\pi} + \frac{1}{2}\right)} \right]^2 \qquad \left(-\frac{\pi}{2} < \alpha \leq \frac{\pi}{2} \right),$$

(1) Va naturalmente escluso il caso $\alpha = -\frac{\pi}{2}$.

(2) Colonnetti, *Sul moto di un liquido in un canale.* Rend. Circ. Mat. di Palermo, 1911, tom. XXXII, pp. 51-87.

essendo Γ la nota funzione euleriana; mentre per il pelo libero si ha la equazione:

$$\text{(II)} \qquad y = \mathrm{H} + \frac{\alpha\, l^2 \operatorname{sen}^2\alpha}{2\pi \mathrm{H}} \left[\frac{\Gamma\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)}{\Gamma\left(\frac{\alpha}{\pi}+\frac{1}{2}\right)} \right]^2 \operatorname{sech} \frac{\pi x}{2\mathrm{H}},$$

il sistema di riferimento essendo quello indicato: nella figura 2 per α positivo, e nella figura 3 per α negativo.

Per $\alpha = 0$ si ha $\eta = 0$, $y = \mathrm{H}$, come era evidente *a priori*. Per $\alpha = \frac{\pi}{2}$ si ritrovano i risultati della mia Nota citata.

L'andamento qualitativo del profilo libero richiama alla mente l'*onda solitaria*. Questa affinità, che si rivela analiticamente nella (II), si può rendere espressiva immaginando di imprimere a tutto il sistema liquido-letto del canale, una traslazione uniforme c *opposta* a quella della corrente. Si ottiene allora il problema (equivalente dal punto di vista analitico) del liquido stagnante perturbato dallo scorrimento del letto sopra se stesso. Se α è positivo, l'aspetto del fenomeno è una intumescenza unica che si propaga in seno al liquido con velocità c; se α è negativo si ha la propagazione (con velocità c) di una depressione.

Quest'ultimo caso realizza qualitativamente l'andamento dell'*onda solitaria negativa*.

1. Indicando, al solito, con u e v le componenti di velocità, φ e ψ il potenziale di velocità e la funzione di corrente, se si pone

$$\text{(1)} \qquad x + iy = z \quad , \quad u - iv = w \quad , \quad \varphi + i\psi = f,$$

w ed f risultano, com'è ben noto, funzioni di z, e sono legate fra loro dalla relazione

$$\text{(2)} \qquad \frac{df}{dz} = w\,.$$

Coi cambiamenti di variabile, definiti dalle posizioni

$$\text{(3)} \qquad z = z(f) \quad , \quad f = i\mathrm{H} + \frac{2\mathrm{H}}{\pi} \log \frac{1-\zeta}{1+\zeta}\,.$$

e avendo assunto $= 1$, la velocità assintotica c, il campo del moto si può rappresentare, in modo conforme, nel semicerchio

$$|\zeta| = |\xi + i\eta| = \sqrt{\xi^2 + \eta^2} \leq 1 \quad , \quad \eta \geq 0 \ (^1).$$

(1) Cfr. Colonnetti, loc. cit., § 6.

Riferendoci a tale campo, la espressione seguente soddisfa a tutte le condizioni indefinite e di contorno:

$$(4) \qquad w = \left[\left(\frac{1-i\zeta}{1+i\zeta}\right)^2 \frac{(\zeta_1-\zeta)(\zeta-\zeta_2)}{(1-\zeta_1\zeta)(1-\zeta_2\zeta)}\right]^{\frac{\alpha}{\pi}},$$

ζ_1 e ζ_2 essendo due punti della semicirconferenza $|\zeta| = 1$, $\eta \geq 0$, simmetrici rispetto all'asse immaginario ([1]).

Il punto del piano z da coordinare ad un ζ assegnato, rimane definito, per (2) e (3), dalla relazione:

$$(5) \qquad z = \int_{l \operatorname{sen} \alpha}^{\zeta} \frac{df}{w} =$$

$$= \frac{4H}{\pi} \int_{\zeta}^{l \operatorname{sen} \alpha} \left[\left(\frac{1+i\zeta}{1-i\zeta}\right)^2 \frac{(1-\zeta_1\zeta)(1-\zeta_2\zeta)}{(\zeta_1-\zeta)(\zeta-\zeta_2)}\right]^{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{d\zeta}{1-\zeta^2}.$$

Le formule (4) e (5) risolvono il problema in modo completo. In tal modo tutto è ridotto alla valutazione dell'integrale (5). Purtroppo in generale essa non si presenta punto agevole. Farò vedere tuttavia come sia possibile assegnare in modo esauriente l'andamento del pelo libero, quando l'accidentalità del letto è abbastanza piccola.

2. Per far descrivere all'ascissa z il pelo libero, bisogna che ζ percorra l'asse reale; in modo preciso: quando ζ varia da 1 fino a -1 si descriverà λ dall'infinito a monte fino all'infinito a valle. Poichè per $\zeta = 0$, si deve avere $x = 0$, avremo per un generico punto z del pelo libero

$$(6) \qquad z - iy_0 = \frac{4H}{\pi} \int_{\zeta}^{0} \left[\left(\frac{1+i\zeta}{1-i\zeta}\right)^2 \frac{(1-\zeta_1\zeta)(1-\zeta_2\zeta)}{(\zeta_1-\zeta)(\zeta-\zeta_2)}\right]^{\frac{\alpha}{\pi}} \frac{d\zeta}{1-\zeta^2},$$

essendo ζ reale e compreso tra -1 e $+1$, e y_0 designando l'ordinata del punto di λ che corrisponde a $\zeta = 0$.

Indichiamo con σ_0 l'argomento di ζ_1, con che $\zeta_1 = e^{i\sigma_0}$ e $\zeta_2 = e^{i(\pi-\sigma_0)} = - e^{-i\sigma_0}$, e poniamo $\sigma_0 = \frac{\pi}{2} - \varepsilon$, designando ε un numero di cui sono trascurabili le potenze superiori alla seconda. Se si nota che, in virtù di

([1]) Cfr. Cisotti, *Vene fluenti*. Rendic. Circ. Mat. di Palermo (1908), tomo XXV, pag. 145 e seg., formula (37'), in cui si faccia $n = 4$, $\vartheta_1 = 0$, $\vartheta_2 = \alpha$, $\vartheta_3 = -\alpha$; oppure Colonnetti, loc. cit., formula (56).

questa ipotesi $\zeta_1 = i(1 - i\varepsilon - \frac{1}{2}\varepsilon^2)$, $\zeta_2 = i(1 + i\varepsilon - \frac{1}{2}\varepsilon^2)$, la (6) diviene

$$z - iy_0 = \frac{4H}{\pi}\int_\zeta^0 \left\{1 + i\frac{2\alpha\varepsilon^2}{\pi}\frac{\zeta(1-\zeta^2)}{1+\zeta^2}\right\}\frac{d\zeta}{1-\zeta^2},$$

dalla quale integrando, ponendo $z = x + iy$ e separando la parte reale dalla immaginaria, si ottengono le equazioni parametriche del pelo libero,

$$x = \frac{2H}{\pi}\log\frac{1-\zeta}{1+\zeta} \quad , \quad y - y_0 = \frac{4H\alpha\varepsilon^2}{\pi^2}\frac{1}{1+\zeta^2}, \qquad (-1 \leq \zeta \leq 1). \tag{7}$$

Le due costanti y_0 ed ε vanno valutate esprimendo le seguenti due condizioni: *a*) che dev'essere $y = H$ per $\zeta = \pm 1$; *b*) che $2l$ è la lunghezza del tratto non orizzontale del letto del canale [1]. Si ottiene così:

$$\left\{\begin{aligned} y_0 &= H - \frac{2\alpha H\varepsilon^2}{\pi^2}, \\ \varepsilon &= \frac{\sqrt{\pi}\, l \operatorname{sen}\alpha}{2H}\cdot\frac{\Gamma\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)}{\Gamma\left(\frac{\alpha}{\pi}+\frac{1}{2}\right)}, \end{aligned}\right. \tag{8}$$

essendo Γ la nota funzione euleriana.

[1] L'espressione dell'elemento lineare del piano z, cioè di $|dz| = \left|\sqrt{dx^2 + dy^2}\right|$, si può scrivere a norma di (2),

$$|dz| = \frac{|df|}{|w|},$$

il secondo membro potendosi esprimere in funzione di ζ, a mezzo di (3) e (4). Ciò posto, colla voluta approssimazione si ha

$$l = \int |dz| = \frac{2H}{\pi}\int_0^\varepsilon \left(\frac{\sigma^2}{\varepsilon^2 - \sigma^2}\right)^{\frac{\alpha}{\pi}} d\sigma = \frac{H\varepsilon}{\pi}\int_0^1 t^{\frac{\alpha}{\pi}-\frac{1}{2}}(1-t)^{-\frac{\alpha}{\pi}}\,dt.$$

Questo integrale non è altro che [cfr. ad es. Nielsen, *Handbuch der Theorie der Gammafunktion*. Leipzig, 1906, pag. 133]

$$\frac{\Gamma\left(1-\frac{\alpha}{\pi}\right)\Gamma\left(\frac{\alpha}{\pi}+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} = \frac{2\sqrt{\pi}}{\operatorname{sen}\alpha}\,\frac{\Gamma\left(\frac{\alpha}{\pi}+\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)};$$

da ciò segue la seconda di (8).

Eliminando fra le (7) il parametro ζ e tenendo presenti le (8), si ha in definitiva l'equazione del pelo libero sotto la forma seguente:

$$(9) \qquad y = \mathrm{H} + \frac{\alpha\, l^2 \operatorname{sen}^2 \alpha}{2\pi \mathrm{H}} \left[\frac{\Gamma\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)}{\Gamma\left(\frac{\alpha}{\pi} + \frac{1}{2}\right)} \right]^2 \operatorname{sech} \frac{\pi x}{2\mathrm{H}} .$$

Da questa scende che il massimo scostamento del pelo libero dal livello medio $y = \mathrm{H}$, è

$$(10) \qquad \eta = \frac{|\alpha|\, l^2 \operatorname{sen}^2 \alpha}{2\pi \mathrm{H}} \left[\frac{\Gamma\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)}{\Gamma\left(\frac{\alpha}{\pi} + \frac{1}{2}\right)} \right]^2 .$$

Dalla seconda di (8), che definisce il significato di ε, si ha che *queste conclusioni sono applicabili tutte le volte che del rapporto* $\frac{h}{\mathrm{H}}$ *sono trascurabili le potenze superiori alla seconda, essendo* $h = l \operatorname{sen} \alpha$.

Per $\alpha = \frac{\pi}{\alpha}$ è il rapporto delle due funzioni Γ eguale a $\sqrt{\pi}$, e le (9) e (10) vanno a coincidere colle (16) e (17) della mia Nota citata.

Matematica. — *Un'osservazione sulle serie di potenze.* Nota del dott. L. Orlando, presentata dal Corrisp. A. Di Legge.

Sia

$$(1) \qquad f(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + a_3 z^3 + \cdots$$

una serie di potenze della variabile complessa r. In un punto regolare ζ, vale la relazione

$$(2) \qquad f(\zeta + h) = f(\zeta) + \frac{h^r}{r!} f^{(r)}(\zeta) + h^r \omega ,$$

dove $f^{(r)}$ è la derivata d'ordine più basso che non sia nulla nel punto ζ, ed ω denota una quantità che tende a zero se h tende a zero. In ζ supponiamo f diversa da zero.

Risolviamo l'equazione binomia in h

$$(3) \qquad \frac{h^r}{r!} f^{(r)}(\zeta) = \lambda\, f(\zeta) ,$$

dove λ sia un numero reale (positivo o negativo), tale da comportare un h

di così piccolo modulo che valga la (2): basterà che λ sia anch'esso di modulo sufficientemente piccolo.

Se h_1 è una radice della (3), sarà

$$f(\zeta + h_1) = f(\zeta)(1 + \lambda) + h_1^r \omega_1 . \tag{4}$$

Se ora ε denota un numero positivo sufficientemente piccolo, possiamo scrivere

$$f(\zeta + \varepsilon h_1) = f(\zeta)(1 + \varepsilon^r \lambda) + h_1^r \varepsilon^r \omega^\star , \tag{5}$$

dove $\omega^\star$ tende a zero se ε tende a zero. Per ε sufficientemente piccolo, noi possiamo, dunque, ritenere il modulo di $f(\zeta + \varepsilon h_1)$ maggiore del modulo di $f(\zeta)$, se λ è positivo; e minore, invece, se λ è negativo. Rimane, in ogni caso, stabilito che il modulo di $f(z)$ non può essere nè massimo nè minimo in un punto regolare, nel quale f non si annulli. Anche la parte reale di $f(z)$ può essere (in ogni punto ζ che sia regolare e che non sia radice per la funzione) aumentata o diminuita: dunque neanch'essa può ivi diventare massima o minima; ed altrettanto dicasi per la parte complessa.

Da questo semplicissimo risultato si ricava subito, in modo noto, il teorema d'esistenza delle radici di un polinomio. Si può inoltre dedurne un teorema di Liouville, che cioè una trascendente intera non può avere il suo modulo racchiuso in limiti fissi. Se, infatti, fosse, per assurdo, M un valore non superato dal modulo della trascendente intera

$$\mathrm{H}(z) = c_0 + c_1 z + c_2 z^2 + c_3 z^3 + \cdots ,$$

allora il modulo di $\dfrac{\mathrm{H}(z)}{z}$, cioè di

$$\frac{c_0}{z} + c_1 + c_2 z + c_3 z^2 + \cdots ,$$

e quindi anche quello della serie di potenze

$$c_1 + c_2 z + c_3 z^2 + \cdots , \tag{6}$$

tenderebbe a zero per z infinito. Ora la (6) ha, come è bene evidente, lo stesso raggio di convergenza di H; dunque è anch'essa una trascendente intera. Ma se è nulla all'infinito, dev'essere identicamente nulla, perchè, in caso contrario, il suo modulo avrebbe, al finito, qualche punto di massimo, il che è contro ciò che abbiamo stabilito.

Ho voluto, con brevi e noti metodi, giungere a noti ed importanti risultati, per far vedere come alcune questioni, che ordinariamente si ritengono superiori all'ingegno e alla cultura dei principianti, sono invece a portata di mano, purchè non siano oscurate da ragionamenti poco intelligibili.

Matematica. — *Sul problema degli isoperimetri.* Nota di Leonida Tonelli, presentata dal Socio S. Pincherle.

1 [1]. Sia $F(x, y, x', y')$ la solita funzione del calcolo delle variazioni. Siano poi $P(x, y)$, $Q(x, y)$ due funzioni finite e continue nel campo A in cui è data (rispetto alle x, y) la F.

Consideriamo un campo A_0, limitato e chiuso, formato di punti *interni* ad A, e la classe K di tutte le curve C, continue, rettificabili, di A_0, soddisfacenti a certe condizioni, che siano però tali da risultare soddisfatte anche per ogni ente limite di curve di K (così ogni ente limite, se è rettificabile, appartiene necessariamente a K).

Vogliamo dimostrare la seguente proposizione:

Se è, per ogni punto (x, y) *di* A_0 *e per ogni coppia* (x', y') *di numeri finiti non nulli insieme,* $F > 0$, $F_1 \geq$ [2] *allora, fra tutte le curve* C *di* K *per le quali l'integrale*

$$I_C = \int_C \{P(x, y)\, x' + Q(x, y)\, y'\}\, ds = \int_C P(x, y)\, dx + Q(x, y)\, dy$$

assume un valore costante l, *ve n'è almeno una che rende minimo l'altro integrale*

$$J_C = \int_C F(x, y, x', y')\, ds \ [3].$$

[1] Per semplicità considereremo qui solo curve piane, ma le cose che diremo valgono senz'altro anche per le curve dello spazio: basta per questo tener presente quanto si è stabilito al § IV della nostra Memoria: *Sul caso regolare nel calcolo delle variazioni* (Rendic. Circolo Mat. Palermo, 1913). Tale lavoro nel seguito verrà indicato con (T).

[2] $F_1(x, y, x', y')$ indica il solito invariante di Weierstrass

[3] Questo teorema, insieme a quello del n. 6, fu trovato per altra via da Hadamard (*Sur quelques questions de calcul des variations*, Annales Scientifiques de l'École Norm. Sup., 1907) sotto le seguenti ipotesi: *a*) K è la classe di tutte le curve rettificabili contenute in un dato campo e congiungenti due dati punti, oppure chiuse in se stesse; *b*) il campo è *extremal-kouvex* o, per lo meno, tale che le curve *minimum* da stabilirsi risultino *a priori* interne ad esso; *c*) è $F > 0$, $F_1 > 0$; *d*) P e Q hanno derivate parziali, prime e seconde, continue, ed è, in ogni punto del campo $\frac{\partial P}{\partial y} \neq \frac{\partial Q}{\partial x}$. Dalla dimostrazione stessa dell'Hadamard, risulta poi che le curve *minimum* sono estremali.

2. Per la dimostrazione è necessario premettere il

Lemma. — *L'integrale* I *è una funzione continua della linea di integrazione, se tal linea rimane sempre, in lunghezza, minore di un numero fisso.*

Da quanto si è stabilito al n. 10 di (T), risulta che, se una curva variabile C_1, costantemente inferiore, in lunghezza, ad un numero fisso, tende all'altra C, ed è sempre $F_1 = 0$, allora, preso un η positivo, arbitrario, da un certo punto in poi la C_1 soddisfa alla disuguaglianza

$$\left| \int_C F\, ds - \int_{C_1} F\, ds \right| < \eta .$$

E poichè nel caso attuale abbiamo al posto della F la $P(x,y)\,x' + Q(x,y)\,y'$, la condizione $F_1 = 0$ è soddisfatta, e il lemma resta stabilito.

Si potrebbe però giustamente obbiettare che mentre la funzione F, per la quale fu dimostrato il teorema di cui qui abbiamo fatto uso, deve avere le derivate parziali dei primi tre ordini, finite e continue, sulle P e Q noi abbiamo fatto semplicemente l'ipotesi della sola continuità. Ma l'obiezione si rimuove del tutto sostituendo alle funzioni P e Q due polinomî $P_n(xy)$, $Q_n(xy)$ che le rappresentino a meno di un ε arbitrario.

3. Dopo ciò, possiamo venir subito alla dimostrazione del teorema enunciato al n. 1.

Nella sotto classe $\overline{K}$ delle curve di K che soddisfano alla condizione $I = l$, l'integrale J ha un limite inferiore che indicheremo con j. Sia C_1, $C_2, \ldots, C_n, \ldots$ una successione di curve $\overline{K}$ tale che si abbia $\lim_{n=\infty} J_{C_n} = j$. Per la continuità della F, si può fissare un numero $m > 0$ in modo che, in tutto A_0 per qualsiasi coppia (x', y') di numeri soddisfacenti alla relazione $x'^2 + y'^2 = 1$, sia $F > m$. Le lunghezze $\mathfrak{L}_n$ delle C_n — avendosi $J_{C_n} \geq \mathfrak{L}_n \cdot m$ e, di conseguenza, Mass. $\lim \mathfrak{L}_n \leq \frac{j}{m}$ — rimangono perciò tutte inferiori ad un numero determinabile L. Le C_n ammettono allora, per un ben noto teorema almeno una curva limite C, anch'essa inferiore in lunghezza a L ed appartenente a K. Per il lemma del n. 2, è poi, essendo, qualunque sia n, $I_{C_n} = l$: $I_C = l$. Questa C appartiene dunque anche a $\overline{K}$. M è (n. 10 di (T)) $J_C \leq$ Min. $\lim J_{C_n} = \lim J_{C_n} = j$. Poichè C appartiene a $\overline{K}$, non può essere $J_C < j$; è dunque $J_C = j$, e la C dà il minimo che volevasi stabilire.

4. Supponiamo che la classe K sia tale — K′ — che, preso un arco qualsiasi di una sua curva C, del tutto *interno* ad A_0, si possa sempre determinarne un intorno, in modo che, variando l'arco con un altro qualsivoglia di detto intorno, non si esca dalla classe [1]. Una simile condizione

[1] Veramente, per il seguito, basterebbe che la cosa fosse verificata solo per quelle variazioni che non alterano il valore dell'integrale I.

è, per esempio, verificata se K è la classe di *tutte* le curve rettificabili di A_0 congiungenti due dati punti o due date linee, ed anche se è quella di *tutte* le curve rettificabili di A_0 che contengono o circondano i punti di un dato insieme chiuso [1]. Facciamo, inoltre, l'ipotesi che le funzioni P e Q ammettano delle derivate parziali del primo ordine, finite e continue, e che, in ciascun punto (x, y) di A_0, le coppie (x', y') che soddisfano all'uguaglianza $F_1(x, y, x', y') = 0$ non riempian mai alcun arco del cerchio $x'^2 + y'^2 = 1$. Ciò posto, sia (α, β) un arco, completamente *interno* ad A_0, di una delle curve *minimum*, dell'esistenza delle quali ci siamo occupati ai numeri precedenti.

Si possano presentare due casi, a seconda che su (α, β) è nulla o no la variazione prima dell'integrale I. Nel primo di essi, si ha, essendo s_0 e s_1 i valori dell'arco s corrispondenti agli estremi di (α, β),

$$\int_{s_0}^{s_1} \{(P_x x' + Q_x y') p + (P_y x' + Q_y y') q + P p' + Q q'\} ds,$$

qualunque siano le funzioni $p(s), q(s)$ (continue insieme alle loro derivate prime), sottoposte solo alla condizione di annullarsi per $s = s_0$ e $s = s_1$. Da qui scende che deve aversi, separatamente,

$$\int_{s_0}^{s_1} \{(P_x x' + Q_x y') p + P p'\} ds = 0 \quad , \quad \int_{s_0}^{s_1} \{(P_y x' + Q_y y') q + Q q'\} ds = 0 .$$

Procedendo col metodo conosciuto di Du Bois-Reymond, si giunge a stabilire che, essendo c_1 e c_2 due determinate costanti, le equazioni

$$P - \int_{s_0}^{s} \{P_x x' + Q_x y'\} ds = c_1 \quad , \quad Q - \int_{s_0}^{s} \{P_y x' + Q_y y'\} ds = c_2$$

devono essere soddisfatte in tutti i punti di (α, β) ad eccezione al più di un insieme di misura nulla [2]. Ma essendo le varie parti che entrano in queste equazioni tutte funzioni continue della s, ne viene che le equazioni stesse devono essere soddisfatte su tutto l'arco (α, β). Se ne trae, ad eccezione al più di un insieme di misura nulla,

$$P_x x' + P_y y' - (P_x x' + Q_x y') = 0 \quad , \quad Q_x x' + Q_y y' - (P_y x' + Q_y x') = 0$$

$$P_y = Q_x : \tag{1}$$

la quale ultima uguaglianza, per la continuità delle derivate P_y, Q_x, deve essere effettivamente verificata su tutto (α, β).

[1] In questo secondo caso però i punti dell'insieme andrebbero riguardati come facenti parte del contorno di A_0.

[2] Una dimostrazione analoga a questa, e sviluppata per disteso, trovasi nel mio lavoro *Sulle soluzioni discontinue del calcolo delle variazioni*, di prossima pubblicazione.

Nel secondo caso, quando cioè la variazione prima dell'integrale I non è nulla, deve essere, se poniamo $H = F + \lambda(Px' + Qy')$ (λ = costante isoperimetrica),

$$\int_{s_0}^{s_1} (H_x p + H_y q + H_{x'} p' + H_{y'} q')\, ds = 0,$$

ossia, ragionando come sopra,

$$(2) \qquad H_{x'} - \int_{s_0}^{s} H_x\, ds = c_1 \quad , \quad H_{y'} - \int_{s_0}^{s} H_y\, ds = c_2 ,$$

uguaglianze che devono risultare soddisfatte in tutti i punti di (α, β) ad eccezione al più di un insieme di misura nulla. Sia E l'insieme (di misura nulla) di quei punti di (α, β) nei quali le derivate x'_s, y'_s o mancano o non soddisfano alla $x'^2 + y'^2 = 1$, e di quegli altri nei quali non è soddisfatta la prima (p. es.) delle due equazioni precedenti. Sia poi C(E) il complementare di E in (α, β).

Nei punti di C(E) esiste allora la tangente alla curva, e se indichiamo con $\theta(s)$ l'angolo, compreso fra 0 e 2π (2π escluso), che la sua direzione positiva forma con quella positiva dell'asse x, abbiamo $x'(s) = \cos\theta(s)$, $y'(s) = \operatorname{sen}\theta(s)$, e sempre, in tutti i punti di C(E), sarà soddisfatta l'uguaglianza

$$(3) \qquad Hx'(x, y, \cos\theta, \operatorname{sen}\theta) - \int_{s_0}^{s} H_x(x, y, \cos\theta, \operatorname{sen}\theta)\, ds = c_1 .$$

Sia ora P un punto qualunque di E. Per essere E di misura nulla, potremo scegliere una successione $P_1, P_2, \dots, P_n, \dots$ di punti di C(E), tendenti a P. Indichiamo con θ_n l'angolo relativo alla tangente alla curva in P_n, e dimostriamo che esiste il $\lim\limits_{n=\infty} \theta_n$ [1]. Se, infatti, ciò non fosse, si potrebbero estrarre dalla successione delle θ_n altre due successioni $\theta_{n_r}, \theta_{n_s}$ ($r, s = 1, 2, \dots$) aventi limiti ben determinati e distinti $\overline{\theta}, \overline{\overline{\theta}}$, rispettivamente. E poichè la (3) è sempre verificata su C(E), si avrebbe, indicando con s_{n_r}, s_{n_s} i valori di s corrispondenti a $\theta_{n_r}, \theta_{n_s}$,

$$H_{x'}(x(s_{n_i}), y(s_{n_i}), \cos\theta_{n_i}, \operatorname{sen}\theta_{n_i}) - \int_{s_0}^{s_{n_i}} H_x\, ds = c_1, \ (i = r, s)$$

e quindi anche, se $\bar{s}$ è il valore di s relativo a P,

$$H_{x'}(x(\bar{s}), y(\bar{s}), \cos\overline{\theta}, \operatorname{sen}\overline{\theta}) - \int_{s_0}^{\bar{s}} H_x\, ds = c_1 ,$$

$$H_{x'}(x(\bar{s}), y(\bar{s}), \cos\overline{\overline{\theta}}, \operatorname{sen}\overline{\overline{\theta}}) - \int_{s_0}^{\bar{s}} H_x\, dx = c_1 ,$$

[1] Diciamo che esiste il limite delle θ_n anche se alcune di esse tendono a 0 ed altre a 2π; e diciamo, in tal caso, che il limite comune è 0.

donde

$$H_{x'}(x(\bar{s}), y(\bar{s}), \cos\bar{\theta}, \operatorname{sen}\bar{\theta}) = H_{x'}(x(\bar{s}), y(\bar{s}), \cos\bar{\bar{\theta}}, \operatorname{sen}\bar{\bar{\theta}}).$$

Considerando allora la $H_{x'}(x, y, \cos\gamma, \operatorname{sen}\gamma)$ come funzione della sola γ, si avrebbe

$$H_{x'\gamma} = - H_{x'x'} \operatorname{sen}\gamma + H_{x'y'} \cos\gamma =$$
$$= - F_{x'x'} \operatorname{sen}\gamma + F_{x'y'} \cos\gamma = - \operatorname{sen}\gamma\, F_1(x, y, \cos\gamma, \operatorname{sen}\gamma),$$

e poichè la $F_1(x, y, \cos\gamma, \operatorname{sen}\gamma)$, per ipotesi, è sempre ≥ 0 e, come funzione della sola γ non può essere costantemente nulla in nessun tratto, se ne dedurrebbe l'annullamento di $\sin\gamma$ nell'*interno* dell'intervallo $(\bar{\theta}, \bar{\bar{\theta}})$, vale a dire, che dovrebbe essere $0 \leq \bar{\theta} < \pi < \bar{\bar{\theta}} < 2\pi$ oppure $0 \leq \bar{\bar{\theta}} < < \pi < \bar{\theta} < 2\pi$. Ma osserviamo che, facendo ruotare gli assi coordinati di un angolo α, gli angoli $\theta'_{n_r}, \theta'_{n_s}$ che sostituirebbero $\theta_{n_r}, \theta_{n_s}$ [1] dovrebbero tendere rispettivamente a $\bar{\theta}', \bar{\bar{\theta}}'$ — con $\bar{\theta}' = \bar{\theta} - \alpha$ oppure $= \bar{\theta}' - \alpha + 2\pi$, e $\bar{\bar{\theta}}' = \bar{\bar{\theta}} - \alpha$ oppure $= \bar{\bar{\theta}} - \alpha + 2\pi$ — e dovrebbe ancora aversi $0 \leq \bar{\theta}' < \pi < \bar{\bar{\theta}}' < 2\pi$ oppure $0 \leq \bar{\bar{\theta}}' < \pi < \bar{\theta}' < 2\pi$; mentre, scegliendo opportunamente α, sarebbe sempre possibile far in modo che ciò non avvenisse [2]. Se ne conclude che non è possibile che esistano i due limiti distinti $\bar{\theta}$ e $\bar{\bar{\theta}}$, e che invece esiste un unico limite per le θ_n. Abbiamo così che, quando un punto arbitrario di C(E) tende al punto P di E, il corrispondente angolo θ tende ad un limite determinato ed unico. Se tal limite lo assumiamo come valore di θ in P, abbiamo la funzione $\theta(s)$ definita in tutti i punti di (α, β), funzione che risulta continua in tutti i punti di E. Ma se nel ragionamento fatto or ora, sostituiamo al punto P di E un punto qualunque di C(E), otteniamo che il $\lim \theta_n$ è precisamente il valore di θ relativo al punto stesso. La funzione $\theta(s)$ è dunque continua in tutto (α, β), e tali sono pure, di conseguenza, $\cos\theta$ e $\operatorname{sen}\theta$. Ma in tutti i punti di (α, β), ad eccezione al più di un insieme di misura nulla, è $x' = \cos\theta$, $y' = \operatorname{sen}\theta$; si ha perciò che le $x(s), y(s)$, essendo gli integrali di $\cos\theta(s)$, $\operatorname{sen}\theta(s)$, ammettono in tutto (α, β) delle derivate continue, date rispettivamente da $\cos\theta$, $\operatorname{sen}\theta$.

Le equazioni (2) sono allora soddisfatte su tutto (α, β), e su tutto tale arco sono pure soddisfatte le equazioni differenziali di Eulero

$$(4) \qquad \frac{dH_{x'}}{ds} - H_x = 0 \quad , \quad \frac{dH_{y'}}{ds} - H_y = 0$$

In ogni punto poi dove è $F_1 > 0$ esistono anche finite e continue le x'' e y''.

[1] Si avrebbe $\theta'_{n_r} = \theta_{n_r} - \alpha$ oppure $= \theta_{n_r} - \alpha + 2\pi$ e così per θ'_{n_s}.

[2] Se fosse, per es., $0 \leq \bar{\theta} < \pi < \bar{\bar{\theta}} < 2\pi$, basterebbe prendere $\alpha = \bar{\theta}$, nel caso che si avesse $\bar{\bar{\theta}} - \bar{\theta} \leq \pi$, e $\alpha = \bar{\bar{\theta}}$, nel caso contrario.

Concludiamo dunque che, *nelle ipotesi qui poste, ogni arco della curva minimum, completamente interno al campo* A_0, *soddisfa o all'equazione* (1) *o al sistema* (4) (il primo caso non escludendo però il secondo). È a notare che se l'arco $(\alpha\beta)$ soddisfa alla (1), ma appartiene ad un altro arco $(\alpha'\beta')$, anch'esso tutto interno ad A_0, e non soddisfacente per intero alla (1), allora il primitivo $(\alpha\beta)$ soddisfa pure al sistema (4); e la stessa cosa vale se (α, β) è interno ad una regione, per ogni punto della quale sia sempre verificata la (1). Si hanno poi i seguenti corollari: a) *se l'uguaglianza* (1) *è soddisfatta solo in punti che non riempiono mai alcun arco di curva, allora ogni arco di curva minimum, interno ad* A_0, *soddisfa interamente alle* (4); b) *se nussuna curva di* K' *soddisfa interamente alla* (1) *e la curva minimum è tutta interna ad* A_0, *allora essa soddisfa per intero alle* (4) [1].

5. Con metodo perfettamente identico a quello usato ai nn. 19 e 20 di (T), e tenendo conto del lemma qui stabilito, si dimostra il teorema di Osgood nei due casi seguenti. Siano le ipotesi del teorema del n. 1, e $\overline{C}$ una delle curve *minimum* ivi stabilite. Inoltre, per ogni altra curva C di K, appartenente propriamente [2] ad un certo intorno della $\overline{C}$ e per la quale sia $I_C = l$, si abbia (5) $J_C - J_{\overline{C}} > 0$. *È allora possibile determinare un intorno* (ϱ) *di* $\overline{C}$ *in modo che, ad ogni* $\varrho_1 < \varrho$ *corrisponda un numero* $\mu > 0$, *il quale soddisfi alla disuguaglianza* $J_C - J_{\overline{C}} > \mu$ *per ogni curva* C di K, *soddisfacente alla* $I_C = l$, *appartenente propriamente all'intorno* (ϱ) *di* $\overline{C}$, *e avente almeno un punto esterno all'intorno* (ϱ_1). Se si sopprime la condizione $F > 0$ e si sostituisce l'altra $F_1 \geq 0$ con la $F_1 > 0$, e si sa che per tutte le curve C di K, che appartengono propriamente ad un certo intorno della $\overline{C}$ e che soddisfano alla $I_C = I_{\overline{C}}$, è verificata la (5), allora il teorema precedente continua a sussistere.

6. Sia K_1 una classe K (n. 1) di curve, la quale sia tale che ad ogni suo elemento si possa aggiungere un arco di lunghezza arbitraria e percorso due volte, in senso contrario, senza uscire con ciò dalla classe stessa. Allora, presupponendo per le P, Q, la sola continuità, abbiamo: *Se è, per ogni punto di* A_0 *e per ogni coppia* (x', y') *di numeri finiti non nulli insieme,* $F > 0$, $F_1 \geq 0$, *fra tutte le curve di* K_1 *per le quali l'integrale* J *assume un valore costante* l, *ve n'è almeno una che rende minimo (massimo) l'integrale* I. Sia $\overline{K}$, la sottoclasse di tutte le curve di K_1 per le quali

[1] La condizione che la curva *minimum* sia tutta interna ad A_0 non è difficile che si possa stabilire a *priori*. Ciò avviene, per es., nel problema del minimo perimetro che racchiude una data area, e in varî altri. Si noti che la conclusione del corollario b) rimane giusta anche se esistono delle curve di K' che verificano per intero le (1), purchè per esse non sia $I = l$.

[2] Per la definizione di curve *appartenenti propriamente* ad un certo intorno di un'altra curva, vedi (T), n. 9.

è $J = l$: le curve di $\overline{K}_1$ risultano tutte in lunghezza inferiori ad un numero fisso, e se C_n $(n = 1, 2, \ldots)$ è una successione di esse, scelta in modo che sia $\lim I_{C_n}$ = al limite inferiore (superiore) dei valori di I in $\overline{K}_1$, da C_n se ne può estrarre un'altra C_{n_r} che tenda ad una curva limite $\overline{C}$. Questa curva deve appartenere a K_1, e per il teorema del n. 2, rende I uguale al limite inferiore (superiore) detto sopra. Per la semicontinuità inferiore di J, è poi $J_{\overline{C}} \leq \text{Min.}\lim J_{C_{n_r}} = l$. Se qui vale l'uguaglianza, il teorema proposto è già dimostrato; altrimenti, si aggiunga alla $\overline{C}$ un arco di lunghezza conveniente in modo che, percorso due volte, in senso opposto, dia all'integrale J, esteso alla nuova curva risultante $\overline{\overline{C}}$, precisamente il valore l, ed in modo anche che tal nuova curva appartenga a K_1. È allora $J_{\overline{\overline{C}}} = l$, $I_{\overline{\overline{C}}} = J_{\overline{C}}$, e si ha così il minimo (massimo) richiesto.

7. Consideriamo, come al n. 4, una classe K' (essa è necessariamente anche una classe K_1) e supponiamo l'esistenza e la continuità delle derivate parziali prime di P e Q, e che le coppie (x', y') che annullano F_1 non riempian nessun arco del cerchio $x'^2 + y'^2 = 1$, quando si tenga fisso il punto (xy) di A_0. Con procedimento analogo a quello del numero ricordato, si stabilisce che *ogni arco di una curva minimum (maximum), completamente interno ad A_0, soddisfa interamente ad almeno uno dei due sistemi di equazioni differenziali di Eulero* (4) relativi, uno alla funzione F, e l'altro alla $\overline{H} = \overline{\lambda}F + (Px' + Qy')$ ($\overline{\lambda}$ = costante isoperimetrica).

8. Nelle ipotesi del teorema del n. 6, e con l'aggiunta dell'altra, che ogni curva C di K_1, appartenente propriamente ad un certo intorno della curva minimum (maximum) $\overline{C}$ e soddisfacente alla $J_C = l$, verifichi la disuguaglianza $I_C - I_{\overline{C}} > 0$ (< 0), si dimostra il teorema di Osgood, analogamente a quanto si è stabilito al n. 5.

Fisica. — *Nuove ricerche sul calore specifico dei metalli a temperature elevate.* Nota di O. M. Corbino, presentata dal Socio P. Blaserna.

In alcune Note [1], che mi onorai di comunicare l'anno scorso all'Accademia, dopo di aver dedotto teoricamente la legge di variazione della temperatura di un filamento percorso da corrente qualora si modifichi di poco la resistenza totale del circuito, esposi una particolare disposizione del ponte di Wheatstone per mezzo della quale potei valutare con semplici misure galvanometriche la capacità calorifica del filamento. L'applicazione allo studio del tungsteno, di cui fu misurato il calore specifico fino a 2000°, mi permise di giungere a conclusioni notevoli, che consigliarono l'estensione della ricerca ad altri metalli.

[1] Corbino, Rend. Lincei, vol. XXI, 1° sem., pag. 181, 1912.

Un lavoro recentissimo del Pirani che, pur confermando i miei risultati, utilizza dei metodi certo meno suscettibili di esattezza, non toglie interesse alle esperienze che avevo già iniziate e che ho adesso espletato per fili di platino. Mi propongo di comunicare in questa Nota la disposizione generale delle nuove esperienze, riservandomi di farne noti i risultati in una Nota successiva.

Per sottoporre alla ricerca fili di diversa natura fu anzitutto necessario sostituire alla lampadina ordinaria a incandescenza un recipiente nel quale si potesse introdurre e cambiare a volontà i filamenti e che permettesse di estrarre l'aria fino a rarefazioni molto elevate. Fu perciò utilizzato un recipiente cilindrico, chiuso alla parte inferiore, e portante nella larga apertura superiore un tappo smerigliato, con la possibilità di migliorare la chiusura per mezzo di un canale contenente mercurio. Attraverso al tappo e ad esso saldati passano due fili ai quali vien fissato il filamento per mezzo del mastice in ossido d'argento ed essenza di lavanda. Il filamento, piuttosto lungo, è tenuto solo agli estremi e di là pende liberamente, cosicchè l'influenza dei sostegni è ridotta al minimo. Un tubo laterale serve per la connessione alla pompa Gaede e a un manometro per alte rarefazioni. Lasciando in funzione la pompa fu possibile garantire, con fili portati ad alta incandescenza, una rarefazione dell'ordine di 1/10.000 di millimetro.

La disposizione elettrica comprende alcune modificazioni essenziali a quella già usata nelle mie ricerche precedenti. E invero, poichè il passaggio della temperatura del filo da T_0 a $T_0 + \Theta$ si compie secondo una esponenziale, rispetto al tempo, il cui coefficiente è molto alto solo quando la temperatura T è assai elevata (col tungsteno il coefficiente in parola si abbassava da circa 20 a 1,5 quando la temperatura iniziale T si andava variando da 2000° a 800°) la misura col galvanometro balistico della quantità di elettricità traversante il ponte nella fase di squilibrio non riusciva agevole a temperature più basse, e molto meno con fili di capacità calorifica maggiore.

Ho ricorso quindi alla seguente disposizione alquanto diversa. Il filamento F fa parte di un ordinario parallelogramma di Wheatstone; alla corrente i che lo traversa corrisponde una temperatura T_0 e una resistenza r_0; tutto è disposto perchè il galvanometro G non sia percorso da corrente. Sopprimendo bruscamente con un corto circuito la resistenza ΔR nel circuito principale, aumenta la corrente nel filamento, e la sua temperatura subisce una variazione progressiva che è legata alla variazione finale Θ secondo la formola

$$\vartheta = \Theta e^{-mt},$$

dove t è il tempo,

$$m = \frac{\mathrm{P}}{c:a}, \tag{1}$$

e P il coefficiente di ϑ nella equazione differenziale che regge il fenomeno. Questa equazione, nel caso di un semplice circuito del quale fa parte il filamento e la resistenza zavorra R è la seguente:

$$\frac{c}{a}\frac{d\vartheta}{dt}+P\vartheta=2\frac{W}{a}\frac{\varDelta R}{r_0+R},$$

dove P si può calcolare nel modo da me allora riferito e gli altri simboli hanno il significato allora esposto. Nel caso attuale, poichè la variazione $\varDelta R$ della resistenza ha luogo nel circuito della pila, prima del parallelogrammo, l'equazione è alquanto diversa. Infatti, prima della soppressione $\varDelta R$, ponendo (fig. 1)

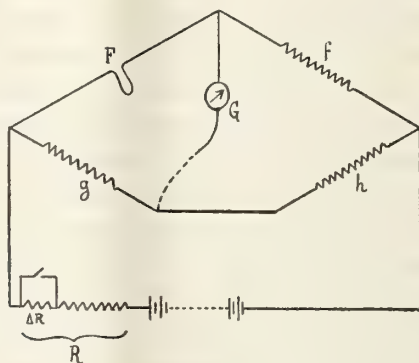



Fig. 1.

$$\frac{h}{f}:\left(1+\frac{h}{f}\right)=\alpha$$

si ha

$$W=F(T_0)=\frac{e^2 r_0}{[R+(r_0+f)\,\alpha]^2}.$$

Dopo la soppressione di $\varDelta R$ si ha invece

$$c\frac{d\vartheta}{dt}+F(T_0+\vartheta)=\frac{e^2 r_0(1+a\vartheta)}{\{R-\varDelta R+[r_0(1+a\vartheta)+f]\,\alpha\}^2},$$

e da queste seguendo il procedimento allora indicato si deduce

$$\frac{c}{a}\frac{d\vartheta}{dt}+P\vartheta=2\frac{W}{a}\frac{\varDelta R}{R+(r_0+f)\,\alpha},\tag{2}$$

dove

$$P=W\frac{(r_0-f)\,\alpha-R}{(r_0+f)\,\alpha+R}+\frac{1}{a}\frac{dW}{dT}.\tag{3}$$

Finchè R è molto piccolo, come avveniva nelle precedenti esperienze, il valore di P può essere calcolato con la primitiva formola. In generale si

può avere però bisogno di ricorrere alla formola completa; e questo è il caso nella presente ricerca.

Alla variazione ϑ della temperatura del filamento corrisponde una corrente nel galvanometro data da

$$i_g = I_g\, e^{-mt},$$

dove I_g denota il valore finale quando il filo ha raggiunto la nuova temperatura Θ e la nuova resistenza $r_0 + \Delta r_0$. Basterà quindi registrare i_g con un galvanometro conveniente per dedurre dal diagramma il coefficiente m. Si ha d'altra parte dalla (1)

$$\frac{c}{a} = \frac{P}{m}.$$

Ma P si deduce facilmente oltre che dalla formola (3) anche dalla equazione (2) valida fino al raggiungimento asintotico della temperatura finale Θ, nel qual caso

$$P\Theta = 2\,\frac{W}{a}\,\frac{\Delta R}{R + (f + r_0)\,\alpha}.$$

E poichè

$$\Delta r_0 = r_0\, a\, \Theta$$

sostituendo si avrà

$$P = 2W\,\frac{\Delta R}{R + (f + r_0)\,\alpha} : \frac{\Delta r_0}{r_0}$$

e quindi

$$\frac{c}{a} = 2\,\frac{W}{m}\,\frac{\Delta R}{R + (r_0 + f)\,\alpha} : \frac{\Delta r_0}{r_0}.$$

Il valore di Δr_0 si misura facilmente cercando le nuove condizioni di equilibrio del ponte, in modo però da non modificare l'intensità della corrente che traversa il filamento; è facile perciò calcolare c/a o anche $c : \frac{dr}{dT}$ essendo

$$a = \frac{1}{r_0}\,\frac{dr_0}{dT}.$$

Si ottiene così, dappoichè

$$W = i^2 r_0,$$

$$c : \frac{dr_0}{dT} = \frac{2i^2}{m}\,\frac{\Delta R}{R + (f + r_0)\,\alpha} : \frac{\Delta r_0}{r_0}. \tag{4}$$

La misura meno consueta è solo quella di m. Mi son servito per questo d'un galvanometro a fibra costruito dalla Cambridge Instrument Co.,

adattandovi un dispositivo ottico che permetteva di registrare su una pellicola fotografica avvolta su un tamburo il movimento della fibra. Il tamburo ruotava dentro una scatola provveduta di una stretta fessura, per mezzo della quale solo una striscia sottilissima della pellicola, normale alla immagine della fibra, veniva impressionata quando quella era ferma. Col movimento del tamburo la deviazione della fibra dava luogo sulla pellicola a una fascia curvilinea di cui uno degli orli veniva utilizzato per le misure. Un *diapason* vibrante, munito di una punta d'ago sottile, dava per ombra sulla pellicola in moto una sinusoide, che segnava sul diagramma la misura del tempo.

Disgraziatamente in questi apparecchi galvanometrici non c'è proporzionalità tra la deviazione della fibra e la corrente che la produce; e inoltre gli scarti molto forti dalla legge di proporzionalità variano notevolmente col modificare la tensione della fibra. Fu perciò necessario in ciascun diagramma tracciare, oltre alla curva da studiare, un sistema di fasce, a fibra ferma, ottenute alterando l'equilibrio del ponte col modificare in modo misurato il rapporto delle resistenze di due branche adiacenti; rimaneva invariata la resistenza totale e così non si alterava l'intensità della corrente nel filamento e quindi la sua resistenza.

L'andamento d'una esperienza era il seguente. Chiusa la corrente principale, si teneva in azione la pompa Gaede, per lasciare costante la rarefazione, malgrado il riscaldamento del filo. La pressione si manteneva così inferiore a 1/10000 di millimetro, e costante. Dopo circa mezz'ora, necessaria perchè tutte le resistenze assumessero un valore definitivo, e la batteria di accumulatori si portasse a una tensione costante, si verificavano ed eventualmente si ripristinavano le condizioni di equilibrio del ponte. La connessione tra le branche $g\ h$ era fatta attraverso a un filo d'argentana di circa 50 cm. sul quale poteva scorrere un contatto di presa per uno dei capi del galvanometro. Si aveva così la possibilità di alterare l'equilibrio del ponte, dopo averlo raggiunto in stato di regime, senza modificare le resistenze totali dei due tratti $F\ f$, $g\ h$ e quindi senza modificare l'intensità della corrente e la resistenza del filamento.

Sopprimendo la resistenza ΔR con un corto circuito, la temperatura del filo si elevava progressivamente, e una corrente di andamento esponenziale percorreva il galvanometro, registrandosi sulla pellicola fotografica del tamburo in movimento. Intercettato il fascio di luce per qualche tempo, quanto ne occorreva perchè la temperatura del filo assumesse il nuovo valore definitivo, si producevano spostamenti misurati del contatto sul filo-ponte, per tre lunghezze uguali; ogni volta la fibra assumeva una posizione stabile indietreggiando dalla posizione anteriore; e in quelle posizioni, occultando con una fessura verticale l'intero fascio luminoso e lasciando scoperto un bordo della fibra, si producevano tre nuove impressioni sulla pellicola. Così su questa si disegnava una fascia ad andamento esponenziale, che corrispon-

deva alla prima manovra, e tre fasce rettilinee parallele all'asse dei tempi, che *col loro orlo inferiore* disegnavano la traccia della fibra in corrispondenza di tre variazioni note nel rapporto delle resistenze g e h. Si ebbero così i diagrammi della fig. 2 che si riferiscono a diverse temperature ini-

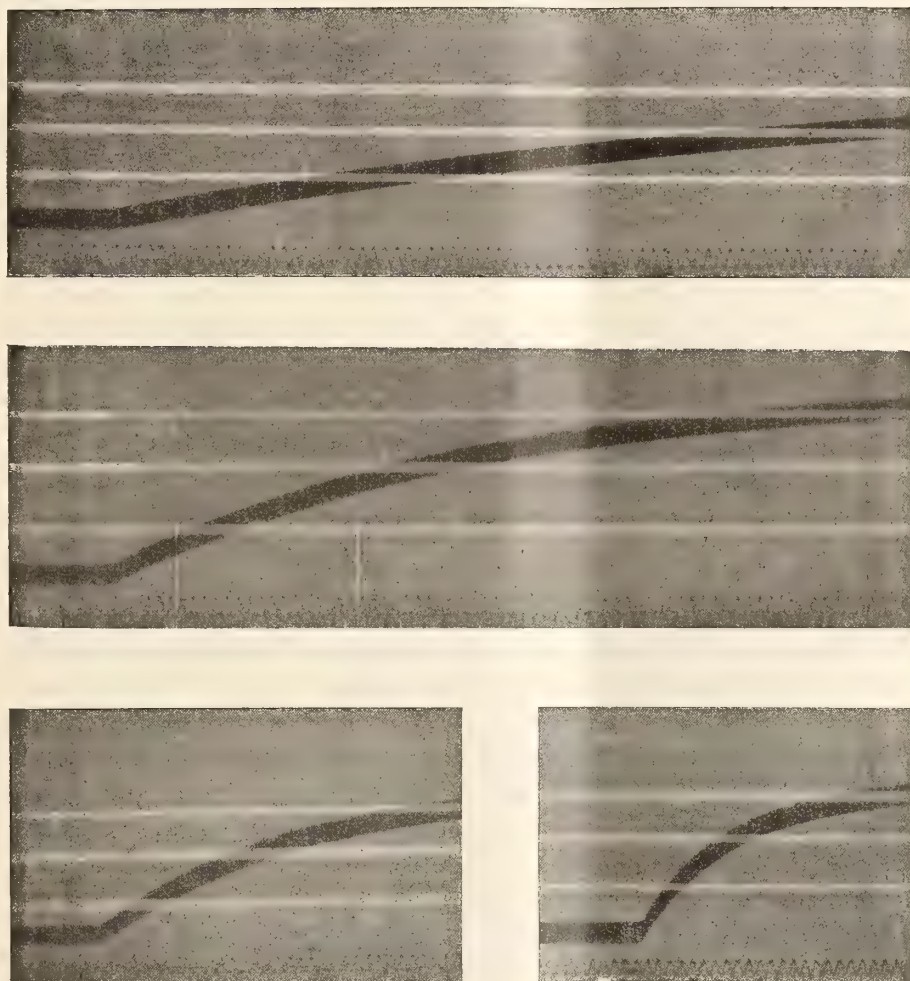



Fig. 2.

ziali del filamento, ottenute con intensità diverse della corrente principale. Venivano infine misurate l'intensità iniziale della corrente e lo spostamento D del contatto sul filo ponte ch'era necessario per riportare a zero la fibra, per compensare cioè la variazione totale Δr_0 di resistenza del filamento. Detto q il valore in *ohm* d'un centimetro del filo-ponte, si ha, come è facile vedere,

$$\frac{\Delta r_0}{r_0} = \mathrm{D}q\left(\frac{1}{r_0} + \frac{1}{h}\right)$$

Tutti gli altri elementi della formola (4) si leggevano direttamente sulle cassette di resistenza che formavano le branche del ponte. Restava solo da misurare m, procedendo all'esame dei fotogrammi.

A tal fine si segnavano i punti d'incontro dell'orlo superiore della fascia curvilinea con l'orlo inferiore delle fasce orizzontali, corrispondendo quegli orli al medesimo bordo della fibra; e si riferivano quei punti d'incontro alla sinusoide marcante i tempi; supponiamo che vi corrispondano a partire dalla fascia più bassa, i tempi $t_1\ t_1\ t_3$. Per quei valori del tempo l'alterazione di resistenza del filamento *contandola dal valore finale* $r_0 + \Delta r_0$ che essa assumeva, era misurata da numeri proporzionali a 3 2, 1, e perciò se la resistenza varia secondo la legge

$$r = r_0 + \Delta r_0 (1 - e^{-mt})$$

si avrà

$$\Delta r_0\, e^{-mt_3} = A$$
$$\Delta r_0\, e^{-mt_2} = 2A$$
$$\Delta r_0\, e^{-mt_1} = 3A$$

dove A è una costante.

Si deduce da queste:

$$m = \frac{\log_n 2}{t_3 - t_2} = \frac{\log_n 3}{t_3 - t_1}$$

Si avevano così due valori per m, la cui concordanza doveva servire a dimostrare che l'andamento di r è veramente esponenziale, come richiede la teoria, e che l'esperienza era stata ben condotta.

Le quattro curve della figura si riferiscono a temperature iniziali crescenti di un filamento di platino; ed esse mostrano come fortemente aumenta la rapidità della esponenziale all'aumentare della temperatura del filamento; altri fotogrammi, non riprodotti, dànno le esponenziali ancora più lente.

La concordanza tra i due valori di m ottenuti per ciascuna fu veramente notevole, come mostra il seguente specchietto:

	Corrente in milliampere				
	29,5	50	73	104	150
m	0,572	1,576	3,18	6,30	11,95
	0,568	1,575	3,20	6,29	12,02
Media	0,570	1,575	3,19	6,29	12,0

Le medie sono arrotondate sulla terza cifra.

Il valore di $c : \frac{dr}{dt}$ si ottiene per quoziente tra $\frac{P}{r}$ ed m. È degno di nota che tanto P che m sono molto influenzati dalla pressione finale del gas intorno al filamento; ma il loro rapporto, che dà c/a rimane sensibil-

mente invariato. È sempre preferibile però tenere un'alta rarefazione intorno al filamento, perchè la temperatura di questo non varii continuamente, pel riscaldamento del gas, e non riesca con ciò difficile mantenere l'equilibrio nel ponte.

Il coefficiente m della esponenziale, a parità della corrente e quindi della temperatura del filamento, è pure influenzato dal fatto che la stessa variazione relativa di resistenza $\frac{\Delta R}{R + (r_0 + f)\alpha}$ si produca con una forte o con una debole resistenza zavorra R; ma si modifica in corrispondenza anche P, poichè risulta anche diverso il rapporto $\frac{\Delta r_0}{r_0}$, e il valore che si calcola per $c : \frac{dr}{dt}$ resta, come dev'essere, invariato. Così il primo fotogramma, ottenuto con una resistenza R molto elevata e 52 volt in circuito, fu ripetuto con resistenza R piccolissima e una forza e. m. di circa 4 volt, in modo che la corrente avesse lo stesso valore di 29,5 milliampere. Il coefficiente m si mutò da 0,57 in 0,77, ma aumentò P nello stesso rapporto, e si ebbe per la capacità lo stesso valore. Ciò è utile a tener presente perchè non si creda che la rapidità della esponenziale sia determinata solo dalla temperatura iniziale del filo.

In una prossima Nota comunicherò i risultati numerici ottenuti con un filamento di platino, e la deduzione delle sue caratteristiche termo e calorimetriche fino alla temperatura di 1600°.

Fisica. — *Calorimetro ad anetolo.* Nota del dott. Ugo Grassi, presentata dal Socio A. Ròiti.

Fisica. — *Sulla birifragenza della sostanza corticale dei peli animali.* Nota I di A. Pochettino, presentata dal Socio P. Blaserna.

Geologia. — *Sulla indipendenza delle acque sotterranee dell'Etna dalle precipitazioni atmosferiche.* Nota di G. Ponte, presentata dal Corrispondente G. Di Stefano.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Chimica-fisica. — *Studii sull'elettrolisi di composti cristallini. I. Ioduro d'argento* [1]. Nota di G. Bruni e G. Scarpa, presentata dal Socio G. Ciamician.

I. *Introduzione.* — Che molti composti inorganici solidi posseggano conduttività elettrolitica è noto da molto tempo. Il carattere elettrolitico della conduzione venne dedotto, nella massima parte dei casi, dal fatto che la conduttività, al contrario di quella metallica, va aumentando col crescere della temperatura [2], oppure dall'intervento di forze elettromotrici di polarizzazione dopo il passaggio di una corrente continua; più raramente, almeno pei corpi cristallini, fu seguìto l'andamento della elettrolisi, ossia la separazione dei componenti agli elettrodi.

La letteratura dell'argomento si trova raccolta in varî trattati di fisica [3] e specialmente nella monografia di R. Lorenz sulla elettrochimica dei sali fusi [4]; riteniamo quindi inutile riportarla qui per disteso.

Su questi fenomeni si trovano però spesso dati contradditorii. Così p. es. il solfuro d'argento, di cui già Hittorf [5] osservò la decomposizione elettrolitica viene considerato da un fisico moderno assai competente, K. Bädeker [6], come un conduttore metallico, almeno al disopra di 175°. Questo autore, in un suo pregevole lavoro riassuntivo sulle proprietà elettriche dei metalli [7], attribuisce tale qualità in genere agli ossidi, solfuri, seleniuri e simili composti metallici.

Meno studiato ancora è il lato quantitativo della questione, ossia il rapporto fra carica elettrica e massa materiale del corpo decomposto. La legge

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

[2] Tale comportamento non è sempre sufficiente per dedurne la natura elettrolitica del conduttore. Vedi F. Horton, Phil. Mag. [6], *11*, 505 (1906); Streintz, Ann. d. Phys. [4], *3*, 1 (1900); Guinchant, Compt. rend. *134*, 1324 (1902).

[3] Vedi p. es.: Wüllner, *Lehrb. d. Experimentalphysik*, vol. III, 817 (1897); G. Wiedemann, *Die Lehre v. d. Elektrizität*, vol. I, 547, 553; vol. II, 491 (1895); Chwolson, *Lehrb. d. Physik*, vol. IV, 593-594 (1908). Vedi inoltre: Königsberger, Physikal. Zeitschr. *7*, 570 (1906); *9*, 347 (1908); Zeitschr. f. Elektrochemie, *15*, 97 (1909); Doelter, Zeitschr. f. anorg. Chem. *67*, 287 (1910); Le Blanc, Zeitschr. f. Elektrochemie, *16*, 242, 319, 680 (1910); *18*, 549 (1912).

[4] *Die Elektrolyse geschmolzener Salze*, parte 2ª, pagg. 146, 164 e segg. Halle a. S. (1905).

[5] Ann. d. Physik, [2], *84*, 1 (1851).

[6] Ann. d. Phys., [4], *22*, 749 (1907).

[7] *Die elektrischen Eigenschaften der metallischen Leitern.* Braunschweig (1911).

di Faraday fu verificata per la elettrolisi dei solidi amorfi; così da Warburg [1] per la elettrolisi del vetro e da Haber [2] per quella della porcellana. Per i corpi cristallini non risulta che sia mai stata eseguita nessuna ricerca in proposito e ci parve interessante di mettere in chiaro se questa legge fondamentale della elettrochimica valga anche per essi.

Tale questione appare tanto più meritevole di essere studiata in quanto *a priori* può sembrare non impossibile, e nemmeno improbabile, l'esistenza di corpi cristallini che posseggano una conduttività elettrica di natura doppia, parte elettrolitica, e parte metallica. Bädeker (loc. cit.) dice che la possibilità di corpi di tal genere non può essere esclusa, per quanto non se ne conoscano finora esempî sicuri [3]. È ovvio che la scoperta di un corpo cosiffatto, in cui la conduzione della elettricità avvenisse contemporaneamente per movimento di ioni e di elettroni presenterebbe dal punto di vista teorico un notevole interesse.

Per queste ragioni abbiamo intrapreso una serie di osservazioni sulla elettrolisi di corpi solidi cristallini, e anzitutto dei sali di argento che meglio di tutti si prestano a tali ricerche. Abbiamo finora operato sugli alogenuri, sul solfuro e sul seleniuro, e ci riserviamo di sperimentare su altri composti. Esponiamo in questa Nota i risultati delle nostre esperienze sulla elettrolisi del joduro d'argento che ci hanno condotto ad una verifica della legge di Faraday.

2. *Elettrolisi del joduro d'argento.* — Come è ben noto, il joduro d'argento può esistere in due forme cristalline: una esagonale, stabile a bassa temperatura ed una regolare che si forma dalla prima a 145° e fonde a 552°. Tale ultima modificazione presenta, soprattutto in vicinanza del punto di fusione, una notevole plasticità e fu ascritta dal Lehmann alla categoria dei *cristalli molli* (*fliessende Kristalle*), fu anzi la prima sostanza a proposito della quale il Lehmann espose tale concetto.

Tale qualità fu però recentemente contestata dal Tubandt (loc. cit.). Comunque sia, l'ascrivere il joduro d'argento ai *liquidi cristallini* (*kristallinische Flüssigkeiten*) e il chiamare *punto di fusione* quello a 145° in cui la modificazione esagonale passa nella regolare e *punto di chiarificazione* (*Klärpunkt*) [4] quello a 552°, come è fatto dal Posner nella ultima edizione delle tabelle di Landolt-Börnstein [5], è certamente esagerato ed inammis-

(1) Ann. d. Phys. [3], *21*, 622 (1884)

(2) Zeitschr. f. anorg. Chem., *57*, 154 (1908). Le deviazioni osservate salgono a ± 10 %.

(3) Anche altri autori considerarono la possibilità di conduttori di tal genere. V. Horton (loc. cit.); H. Scholl, Ann. d. Phys. [4], *16*, 462 (1905); Tubandt, Nernst-Festschrift, 446 (1912).

(4) Tale espressione è tanto più impropria, in quanto i cristalli *cubici* di joduro di argento sono naturalmente *mono*-rifrangenti.

(5) 4ª ediz. (1912), pag 246.

sibile. I cristalli regolari di joduro d'argento per quanto plastici, presentano, specialmente in prossimità del punto di trasformazione, una notevole resistenza meccanica. Essi sono poi isomorfi e dànno cristalli misti in tutti i rapporti col bromuro, e parzialmente col cloruro d'argento [1] che non possono affatto essere considerati come cristalli molli [2].

Le proprietà elettriche del joduro d'argento non sono meno interessanti di quelle cristalline e sono con queste in relazione. Già W. Kohlrausch [3] aveva osservato che, mentre il joduro d'argento esagonale presenta una resistenza assai forte al passaggio della corrente, la modificazione regolare conduce assai bene, tantochè egli non osservò variazione di conduttività al punto di fusione.

Esperienze assai precise furono eseguite recentemente da Tubandt (loc. cit.) il quale trovò che tale variazione esiste, che anzi al punto di fusione il joduro cristallino possiede una conduttività superiore a quella del sale fuso, cosicchè la solidificazione è accompagnata da una brusca diminuzione di conduttività. Tubandt esamina anzi la possibilità che tale fatto sia dovuto al possedere il joduro cristallino, oltre alla conduttività elettrolitica, anche una conduttività metallica (vedi sopra); egli non accetta però tale ipotesi e conclude giustamente che l'aumento di conduttività all'atto della solidificazione è dovuto alla condensazione derivante dalla maggiore densità dei cristalli in confronto del liquido.

La elettrolisi in sè fu studiata già molto tempo fa da Lehmann il quale eseguì esperienze microscopiche ed osservò qualitativamente il separarsi dell'argento sotto forma di dendriti al catodo e del jodio all'anodo. Lorenz e Czepinski [4] trovarono poi che si ha polarizzazione costante e ben misurabile dal punto di fusione fino a 320°. Esperienze quantitative sull'andamento dell'elettrolisi non furono finora eseguite ed è su questo punto che noi dirigemmo le nostre ricerche.

Credemmo opportuno di operare con due elettrodi entrambi di argento e ciò per osservare tanto la perdita di argento all'anodo, quanto il deposito al catodo, e per evitare la liberazione del jodio. Tale disposizione si dimostrò assai opportuna per quanto si dirà in seguito.

Data la plasticità del joduro d'argento, non si potè usare la disposizione adoperata poi pel solfuro e pel seleniuro, e cioè comprimere un blocchetto cilindrico, preparato previamente, fra due dischi di argento, ma dovemmo ricorrere al seguente modo di operare:

Il joduro veniva anzitutto fuso in un crogiuolo di porcellana nel quale venivano poi immersi i due elettrodi; questi erano costituiti di lamina di

(1) Mönkemeyer, *Neu. Jahrb. f. Mineral.*, *22*, 1 (1906).
(2) Tubandt, loc. cit., pag. 458.
(3) Ann. d. Phys., [3], *24*, 1 (1885).
(4) Zeitschr. f. anorg. Chem., *19*, 208, 265 (1899).

argento avevano una superficie di circa 2,5 cm.^{2} e venivano disposti paralleli ad una distanza di circa un centimetro. Due grossi fili d'argento li collegavano al circuito in cui si trovavano: una batteria di sei piccoli accumulatori, alcune opportune resistenze, un amperometro di precisione ed in talune esperienze un coulometro a rame.

Dopo di aver immersi gli elettrodi nella massa fusa, si lasciava solidificare quest' ultima in modo che gli elettrodi venissero inclusi e fissati, dopodichè si portava il tutto alla temperatura voluta. Questa veniva misurata mediante un termoelemento platino-platinorodio protetto da un tubetto di vetro pure immerso nella massa.

Il riscaldamento veniva effettuato mediante un fornetto elettrico di forma cilindrica a resistenza di filo di nichel, nel quale si immergeva tutto il sistema in modo che la temperatura fosse uniforme. Dopo di aver fatto passare la corrente per il tempo stimato necessario, si apriva il circuito, si faceva rifondere la massa e se ne estraevano gli elettrodi.

Si fecero prima alcune esperienze orientatrici. In una prima prova a 350°, essendosi adoperati elettrodi di lamina sottile (0,2 mm.) ed avendo fatto passare una corrente di 0,2 ampère, dopo circa due ore si osservò la scomparsa completa della parte immersa dell'anodo ed una abbondante deposizione di argento in forma di dendriti sul catodo.

Nelle esperienze successive si usarono quindi sempre elettrodi di lamina assai spessa (2 mm.). In due altre prove, avendo fatta passare per circa 5 e rispettivamente 3 ore una corrente di 0,5 e 0,2 ampère, si ebbe abbondantissima elettrolisi, tanto che le dendriti di argento depositate al catodo si allungarono fino a saldarsi coll'anodo, facendo così corto circuito.

In genere si osservò che, mentre l'anodo viene smangiato regolarmente, al catodo l'argento si deposita specialmente sui bordi ed in dendriti che presentano una straordinaria tendenza ad allungarsi in direzione dell'anodo. Solo facendo passare correnti deboli (0,1 ampère) e per tempi non troppo lunghi si riesce ad evitare il saldarsi dogli elettrodi.

3. *Verifica della legge di Faraday.* — Le esperienze destinate alla verifica della legge di Faraday furono *sei*, eseguite a varie temperature, tutte superiori al punto di trasformazione, e precisamente: a 160°, 200°, 250°, 300° e 400° (due). La corrente impiegata fu sempre di 0,1 ampère. La quantità di elettricità passata fu misurata; in tre casi (II, IV e VI) tenendo continuamente costante l'amperometro esattamente a 0,1 ampère e tenendo conto esattamente del tempo dell'elettrolisi; in due prove (I e V) col coulometro a rame ed in una (III) con entrambi i metodi, avendosi risultati concordanti a circa 1 %.

Gli elettrodi estratti dalla massa fusa venivano dopo raffreddamento immersi e lasciati alcun tempo in una soluzione di iposolfito sodico per disciogliere il joduro d'argento che rimane aderente, poi lavati, asciugati e

pesati. Si osservò subito che, mentre si riesce così senza troppa difficoltà a ripulire l'anodo in buone condizioni, ciò non si può mai ottenere per il catodo. Infatti le dendriti di argento sono spesso assai esili e ramificate e, o trattengono troppo joduro che non si può togliere, o, se si insiste, esse si staccano. La pesata dei catodi non dà quindi mai risultati abbastanza attendibili. Noi ci siamo quindi sempre serviti nel calcolo del peso dell'argento perduto dall'anodo. È ovvio che il metodo non può pretendere ad una grande esattezza, ma per una verifica approssimativa è, come si vedrà, più che sufficiente.

Nella tabella seguente sono indicati e riassunti i risultati numerici ottenuti.

Num. d'ordine	Temperatura in centigradi ± 5°	Intensità di corrente in Amp.	Durata dell'elettrolisi in minuti	Coulomb totali passati (F)		Argento perso all'anodo gr.	Coulomb elettrolitici da 7 (F')	Rapporto F'/F
				calcolati da 3 e 4	misurati col coulometro a rame (*)			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	160°	circa 0,1	—	—	790	0,8831	790	1,000
II	200	0,1	190	1140	—	1,2772	1142	1,002
III	250	0,1	98	588	582	0,6657	595	1,022
IV	300	0,1	126	756	—	0,8564	766	1,013
V	400	circa 0,1	—	—	609	0,6684	598	0,982
VI	400	0,1	111	666	—	0,7750	693	1,040

Nelle colonne 5 e 6 è indicato il numero totale dei coulomb passati nel circuito; nella colonna 8 i coulomb elettrolitici, ossia corrispondenti al peso dell'argento perso dall'anodo. Al calcolo servirono i seguenti equivalenti elettrochimici: $^1/_2$ Cu = 0,0003295 , Ag = 0,001118 [1]. Nella colonna 9, infine è indicato il rapporto fra i due numeri. Come si vede le deviazioni stanno fra — 2 e + 4 per cento. Questa approssimazione deve ritenersi soddisfacentissima entro i limiti degli errori d'osservazione.

Resta dunque dimostrato che nella elettrolisi del joduro d'argento regolare la quantità di argento che migra dall'anodo al catodo segue la legge di Faraday, almeno entro i limiti di approssimazione sopra citati, ma probabilmente con tutta esattezza.

Una eventuale conduttività metallica posseduta dal joduro d'argento cristallino non potrebbe oltrepassare una frazione assolutamente minima della conduttività totale. In modo diverso si comporta certamente il joduro esposto

(*) Rame depositato: I, gr. 0,2602; III, gr. 0,1918; V, gr. 0,2006.

(1) Lüpke-Bose, *Lehrb. d. Elektrochemie*, 5ª edizione (1907).

all'azione della luce, già studiato da varii autori [1], e ciò verosimilmente in causa della separazione di granuli di metallo.

Abbiamo tentato di operare anche al disotto di 145°, e cioè sulla modificazione esagonale del joduro, ma essa conduce troppo poco per potere operare nel modo suddescritto. Contiamo di tornare sopra questo punto. In una Nota successiva riferiremo sul comportamento del solfuro e del seleniuro.

Chimica. — *Idrogenazione della santonina in presenza di nero di palladio* [2]. Nota preliminare di G. Bargellini, presentata dal Socio E. Paternò.

Nel corso delle ricerche che da tre anni ho incominciate intorno alla riduzione delle sostanze organiche non sature con idrogeno molecolare in presenza di nero di platino o di palladio (ricerche delle quali ho pubblicato [3] per ora soltanto alcuni dei resultati ottenuti coi calconi) mi provai a sottoporre all'azione di questo mezzo riducente alcune sostanze naturali e fra queste, prima di tutte, la santonina.

Ed era naturale che avessi pensato a fare questa ricerca io, che dopo essermi occupato in altri lavori della santonina e dei suoi derivati, da molto tempo ho avuto occasione di sperimentare e di apprezzare i vantaggi del processo di riduzione con idrogeno in presenza di nero di platino o di palladio.

Notai subito il fatto che facendo passare una corrente di idrogeno attraverso una soluzione alcoolica od eterea di santonina in presenza di nero di platino o di palladio, dopo breve tempo la soluzione non dava più colla potassa alcoolica la caratteristica colorazione rossa della santonina, ma dava invece un liquido colorato in giallo con fluorescenza verde: dopo una lunga azione dell'idrogeno, la soluzione non dava più alcuna colorazione colla potassa alcoolica.

Questa osservazione che faceva pensare a due diversi prodotti di riduzione della santonina, mi spinse a cercare di isolarli e a farne lo studio.

Le prime ricerche furono eseguite facendo gorgogliare idrogeno in presenza di nero di platino o di palladio attraverso la soluzione alcoolica od eterea di santonina, a freddo o a caldo, e interrompendo la riduzione quando colla potassa alcoolica si aveva un liquido colorato in giallo con fluorescenza verde: però in tal modo ottenevo sempre, come prodotto della reazione, delle mescolanze di biidrosantonina con santonina inalterata insieme anche a tetra-

[1] K. Bädeker (loc. cit.); H. Scholl (loc. cit.).

[2] Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

[3] Bargellini e Bini, Gazz. Chim. Ital., 41, (2), 435, (1911); Bargellini e Finkelstein, ibid., 42, (2), 417, (1912); Bargellini e Martegiani, ibid , 42, (2), 427, (1912).

idrosantonina, come lo dimostravano le analisi e i poteri rotatorî dei prodotti ottenuti.

In varie esperienze ottenni:

$$[\alpha]_D = -123^\circ \quad ; \quad -80^\circ \quad ; \quad -41^\circ \quad ; \quad +2^\circ{,}2$$

mentre il potere rotatorio della santonina è -173° e quello, per esempio, della tetraidrosantonina, come dirò fra poco, è $+61^\circ{,}5$.

Credei allora più sicuro fare sempre le riduzioni a temperatura ordinaria e misurare il volume dell'idrogeno assorbito. Vidi allora che, in presenza di nero di palladio, la santonina, quando assorbe la quantità di idrogeno calcolata per due atomi, si trasforma in una *biidrosantonina* la quale con potassa alcoolica dà colorazione gialla e fluorescenza verde: quando assorbe la quantità di idrogeno calcolata per quattro atomi si trasforma in una *tetraidrosantonina*, la quale non dà nessuna colorazione colla potassa alcoolica.

A temperatura ordinaria ed anche alla pressione di un'atmosfera circa, la santonina non assorbe più di quattro atomi di idrogeno.

*
* *

Il nero di palladio adoperato veniva da me preparato, volta per volta, riducendo il cloruro di palladio con acido formico e soluzione di idrato potassico.

Prima di usarlo, lo lavavo con molta acqua bollente; poi, dopo averlo sospeso in poco alcool, lo saturavo con idrogeno sotto leggera pressione.

Biidrosantonina. — In un pallone contenente 5 gr. di santonina sciolta in 100 c.c. di alcool e circa 1 gr. di nero di palladio si comprime, ad una pressione di 40-50 cm. di mercurio, l'idrogeno puro contenuto in una buretta graduata, disponendo l'apparecchio in modo da poter leggere quando si vuole il volume dell'idrogeno.

Agitando la soluzione di santonina col nero di palladio sospeso, l'idrogeno viene assorbito rapidamente. Dopo 15-20 minuti circa sono assorbiti 450 c.c. di idrogeno (quantità calcolata per due atomi di idrogeno).

Se allora si filtra, si nota che la soluzione filtrata non dà colla potassa alcoolica la colorazione rossa della santonina, ma dà invece un liquido colorato in giallo con fluorescenza verde: poco a poco colore e fluorescenza diminuiscono e resta il liquido quasi scolorato.

Dopo aver fatto distillare l'alcool dalla soluzione filtrata, resta un residuo bianco cristallino.

Anche nelle condizioni descritte, però, rimane sempre un po' di santonina inalterata, mentre si forma una quantità corrispondente di tetraidrosantonina ed è molto difficile poi separare completamente la biidrosantonina dalla mescolanza.

Comunemente io lavavo il prodotto greggio con poco etere e poi lo facevo cristallizzare dall'alcool diluito.

Nel fare la cristallizzazione dall'alcool diluito, la santonina meno solubile si deposita dapprima, mentre la biidrosantonina rimane nelle acque madri, dalle quali si può separare aggiungendo un eccesso di acqua.

Sciogliendola di nuovo nell'alcool ed aggiungendo acqua poco a poco alla soluzione alcoolica calda, la biidrosantonina si deposita in laminette madreperlacee.

Un campione di biidrosantonina così purificato e fusibile a 148°-150°, dopo essere stato seccato a 100°, dette all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2056 CO_2 gr. 0,5463 H_2O gr. 0,1494

Donde °/₀	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{20}O_3$
C	72,47	72,60
H	8,07	8,00

Del medesimo campione fu determinato il potere rotatorio in soluzione alcoolica e trovato $[\alpha]_D = +23°$:

Concentrazione °/₀ 2,106	Deviazione + 1°
Lunghezza del tubo 20 cm.	Temperatura 30°.

La biidrosantonina è molto solubile nel cloroformio, nell'etere acetico e nel benzolo: nell'alcool si scioglie molto più facilmente della santonina.

Benchè l'analisi mi abbia dato ottimi resultati, pure, conoscendo per pratica quanto è difficile isolare la biidrosantonina dalla santonina e dalla tetraidrosantonina, faccio per ora riserve sul punto di fusione e sul potere rotatorio sopra riportati, che potrebbero non essere quelli caratteristici della biidrosantonina pura. È incerto ancora se la proprietà, che ha il prodotto da me analizzato, di diventar giallo alla luce, sia una proprietà della biidrosantonina oppure sia dovuta alla presenza di piccole quantità di santonina inalterata.

Studio ancora questa sostanza, che sto cercando di ottener pura per scissione del suo semicarbazone ed avrò quindi occasione di ritornare presto a parlare delle sue proprietà.

La biidrosantonina ha proprietà chetoniche che io ho potuto mettere in evidenza colla preparazione del suo *semicarbazone*.

Aggiungendo una soluzione acquosa concentrata di 1 gr. di cloridrato di semicarbazide e 1 gr. di acetato di potassio alla soluzione alcoolica di 1 gr. di biidrosantonina, si deposita dopo qualche tempo il semicarbazone bianco cristallino che viene raccolto su filtro e lavato.

In queste condizioni la santonina non reagisce e rimane nelle acque madri dalle quali si può isolare.

Questo semicarbazone si scioglie facilmente nell'alcool, nell'acetone e nel cloroformio, poco nel benzolo.

Si purifica facendolo cristallizzare dal toluene bollente, dal quale per raffreddamento si deposita come una polvere bianca, che al microscopio appare costituita da aghetti prismatici. Fonde a 238°-239°.

Sostanza gr. 0,1792 N c c. 20,8 (12° e 764 mm.).

Sostanza gr. 0,2462 CO_2 gr. 0,5684 H_2O gr. 0,1644.

Donde °/₀	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{23}O_3N_3$
N	13,78	13,77
C	62,96	62,95
H	7,47	7,54

Se si pensa che la santonina non reagisce direttamente col cloridrato di semicarbazide e acetato di potassio [1], la formazione di questo semicarbazone è da mettersi in rapporto col fatto, già da me notato [2], che, mentre dagli idrocalconi contenenti il gruppo $—CO—CH_2—CH_2—$ si possono avere direttamente con grande facilità i semicarbazoni corrispondenti, questi non si possono invece ottenere dai calconi che contengono il gruppo $—CO—CH=CH—$

Tetraidrosantonina. — Si ottiene quando, invece di arrestare la reazione al momento in cui 5 gr. di santonina hanno assorbito 450 c.c. di idrogeno, si continua ad agitare la soluzione in presenza di nero di palladio e si continua a comprimere idrogeno.

In tempo di altri 15-20 minuti sono assorbiti rapidamente altri 450 c.c. di idrogeno.

Continuando ad agitare per oltre 12 ore e comprimendo idrogeno anche alla pressione di 70 cm. di mercurio, vennero assorbiti, in una esperienza che feci, soltanto 30 c.c.

Allora il liquido si separa per filtrazione dal nero di palladio: questo liquido non dà alcuna colorazione colla potassa alcoolica.

Se si sottopone ad analoga riduzione la biidrosantonina sciolta nell'alcool, 5 gr. di questa assorbono 450-460 c.c. di idrogeno, e niente di più, nelle condizioni di esperienza descritte e si forma tetraidrosantonina.

Dopo aver fatto distillare l'alcool dalla soluzione alcoolica filtrata, il residuo oleoso scolorato si rapprende per raffreddamento in una massa cristallina bianca.

Si scioglie facilmente nell'alcool e anche di più nel benzolo.

Si purifica facendola cristallizzare dall'alcool per aggiunta di acqua: si deposita in laminette bianche.

(1) Il semicarbazone della santonina fu preparato indirettamente della pernitroso-santonina da Francesconi e Angelucci [Gazz. Chim. Ital., 31, (2), 302, (1901)].

(2) Bargellini e Bini, loc. cit.

Non diventa gialla alla luce. È stabile al permanganato. Fonde a 154°-155°. La sostanza fu seccata a 100° e analizzata.

Sostanza gr. 0,2525 CO_2 gr. 0,6683 H_2O gr. 0,2016.

Donde %	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{22}O_3$
C	72,17	72,00
H	8,93	8,80

In soluzione alcoolica il suo potere rotatorio è $[\alpha]_D = + 61°,5$

Concentrazione % 2,234 Deviazione + 2°,75
Lunghezza del tubo 20 cm. Temperatura 17°

Riguardo alla funzione dell'atomo di ossigeno non lattonico di questa sostanza, ho già a buon punto ricerche che presto comunicherò: soltanto allora sarà possibile esaminare prima di tutto se con questo metodo di riduzione sia o no da escludersi una isomerizzazione della santonina [1] e in seguito discutere le conclusioni che si possono trarre da queste mie ricerche.

Comunicherò presto anche i resultati delle esperienze che sto facendo con i più importanti derivati della santonina e con altre sostanze naturali fra le quali, per esempio, la elenina (alantolattone).

Chimica fisica. — *Ancora su una formula per l'indice di rifrazione dei miscugli binarii. — Risposta a una critica del sig. A. Mazzucchelli.* Nota di F. Schwers, presentata dal Socio R. Nasini.

Recentemente [2], il sig. Mazzucchelli è tornato un'altra volta su argomenti svolti circa un anno e mezzo fa [3] e discussi da me qualche mese dopo [4].

In tale Nota, il mio contradittore comincia con una spiegazione molto lunga a proposito d'un malaugurato errore di calcolo che mi era sfuggito e dal quale egli aveva dedotto che io avessi impiegato una formula differente da quella scritta; mi pare che ora finisca col riconoscere che si trattava semplicemente d'una svista di calcolo. La quistione sarebbe stata risoluta subito, se il sig. Mazzucchelli avesse semplicemente consultato la mia Memoria, quale è pubblicata negli Atti dell'Accademia del Belgio [5], dove

(1) Zelinsky (B, *44*, 2782, 1911) ha trovato, per esempio, che il pinene a temperatura ordinaria in presenza di nero di palladio, si trasforma in un isomero (isopinene).

(2) Rendiconti R. Accad. Lincei, 1912 (II), 701-707.

(3) » » » 1911 (I), 752-758.

(4) » » » 1911 (II), 510-518.

(5) Mém. Acad. roy. Belgique, 1911, pp. 1-182.

i calcoli figurano *in-extenso* per tutti i sistemi, e dove, nel caso particolare dei miscugli idroalcoolici, si trovano i valori corretti secondo la mia formula.

D'altra parte, è strano che anche ora il sig. Mazzucchelli continui a non capire le formule da me adoperate, ed a dire che la formula da lui proposta per l'indice teorico equivale alla mia, basandosi su una certa somiglianza di risultati in un caso particolare (miscugli acqua + alcool). Forse non mi sono ancora spiegato abbastanza chiaramente e tenterò di farlo ora. La spiegazione sarà più facile se si parte dalle formule riguardanti la densità.

Per il valore teorico d_v (ossia D_0 nella notazione di Mazzucchelli) ho ammesso la formula classica $d_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2}}$. La densità essendo il rapporto fra peso e volume, si ottiene evidentemente la densità di un miscuglio di due sostanze dividendo il peso totale $p_1 + p_2$ per la somma dei loro volumi. Questa formula è sempre stata ammessa da tutti, e anche il mio egregio contraddittore non ha pensato di discuterla. Per me importa far osservare che, graficamente sull'asse delle ascisse vengono riportate delle quantità proporzionali ai pesi (ossia alle masse) delle sostanze, indipendentemente dal loro volume o da qualsiasi altra proprietà. Il luogo dei valori d_v è un iperbole equilatera.

Si può, ben inteso, variare a piacere il modo di rappresentare le ascisse. Per esempio, si possono prendere quantità proporzionali a d_1 per la sostanza 1. e a d_2 per la sostanza 2; la formula diviene:

$$d_v = \frac{p_1 d_1 + p_2 d_2}{\frac{p_1 d_1}{d_1} + \frac{p_2 d_2}{d_2}},$$

ossia

$$d_v = \frac{p_1 d_1 + p_2 d_2}{p_1 + p_2},$$

o ancora

$$d_v(p_1 + p_2) = p_1 d_1 + p_2 d_2 .$$

In questo caso particolare, d_v è rappresentato graficamente da una linea retta congiungente d_1 e d_2. Se, d'altro canto, si facessero le ascisse inversamente proporzionali alle densità — cioè proporzionali ai volumi v_1 e v_2 — si avrebbe per d_v un'iperbole anche più differente dalla linea retta di quella corrispondente alla formula contenente le percentuali in peso. In conclusione, qualsiasi proprietà delle due sostanze può essere introdotta nel modo di rappresentare le ascisse; però tutte queste trasformazioni sono unicamente espressioni differenti d'uno stesso fenomeno. È preferibile tuttavia la nostra

vecchia formula ($^0/_0$ in peso), a meno che non ci siano ragioni speciali per non usarla.

Passiamo ora al calcolo dell'indice teorico. Io ho proposto una formula simile a quella che fornisce d_v, salvo che dappertutto si sostituisce d con n, ossia colla densità dell'etere intramolecolare. La curva dei valori n_v (anche essa un'iperbole equilatera) rappresenta una funzione dell'indice proporzionale ai *pesi* delle due sostanze, come avviene nella formula fondamentale che fornisce d_v. Basta dunque calcolare d_v e n_v per uno stesso valore di $p\,^0/_0$ per essere sicuri che i cambiamenti di densità $\frac{d - d_v}{d}$ e quelli d'indice $\frac{n - n_v}{n}$ sono paragonabili, riferendosi essi alla stessa soluzione. Dunque, anche nel caso che la mia formula non sia la migliore e che occorra cambiarla, è certo che ogni formula per n_v deve per forza avere per asse delle ascisse delle quantità proporzionali ai pesi, in quantochè si è fatto scelta di quest'asse per la densità teorica. Ma, se cambiamenti sono stati fatti nel modo di esprimere le percentuali nella d_v, è naturale che gli stessi cambiamenti dovranno aversi nella formula per n_v, senza di che si corre il rischio di paragonare soluzioni di concentrazione differente nello stabilire il valore di A mediante la relazione $\frac{d - d_v}{d} = A\,\frac{n - n_v}{n}$. Ad esempio, nel caso che si pongano le ascisse proporzionali a d_1 e a d_2, si ha per n_v la formula seguente:

$$n_v = \frac{p_1 d_1 + p_2 d_2}{\frac{p_1 d_1}{n_1} + \frac{p_2 d_2}{n_2}},$$

espressione che non si può semplificare più oltre, e che non corrisponde affatto, graficamente, ad una linea retta congiungente n_1 e n_2 (come avveniva per la formula analoga di d_v), e ciò per la ragione molto semplice che non esiste proporzionalità tra $\frac{d_1}{n_1}$ e $\frac{d_2}{n_2}$. Si potrebbe anche procedere senza inconvenienti all'operazione inversa: vale a dire rendere le ascisse proporzionali ai valori n_1 e n_2 ed avere così una linea retta per il luogo dei punti d_v. La formula diviene:

$$n_v = \frac{p_1 n_1 + p_2 n_2}{\frac{p_1 n_1}{n_1} + \frac{p_2 n_2}{n_2}}$$

o, semplificando

$$n_v = \frac{p_1 n_1 + p_2 n_2}{p_1 + p_2}$$

o ancora

$$n_v(p_1 + p_2) = p_1 n_1 + p_2 n_2$$

(formula attribuita erroneamente a me dal Mazzucchelli). Ma è evidente che, se si vogliono calcolare secondo questa formula i valori n_v e da questi quelli di C_n, bisogna cambiare nello stesso modo anche la formula di d_v, per poter fare un paragone immediato tra C_v e C_n. Così si ottiene:

$$d_v = \frac{p_1 n_1 + p_2 n_2}{\frac{p_1 n_1}{d_1} + \frac{p_2 n_2}{d_2}},$$

formula che non si può più semplificare e che non corrisponde a una linea retta.

Che cosa ha fatto il mio contradittore? Per l'indice teorico (N_0 secondo la sua notazione) pone la formula:

$$N_0 \left(\frac{p_1}{D_1} + \frac{p_2}{D_2}\right) = N_1 \frac{p_1}{D_1} + N_2 \frac{p_2}{D_2},$$

che è assai complicata, poichè dà le percentuali direttamente proporzionali agli indici N_1 e N_2 e inversamente proporzionali alle densità D_1 e D_2. Infatti $n_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{n_1} + \frac{p_2}{n_2}}$ rappresenta l'indice in funzione dei pesi p_1 e p_2; se lo si rappresenta in funzione di $p_1 n_1 \%$ e $p_2 n_2 \%$ si ottiene

$$n_v = \frac{p_1 n_1 + p_2 n_2}{p_1 + p_2},$$

come ho mostrato sopra; se inoltre si esprime la formula così trasformata in funzione inversa della densità, si ha

$$n_v = \frac{p_1 \frac{n_1}{d_1} + p_2 \frac{n_2}{d_2}}{\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2}}$$

sosia

$$n_v \left(\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2}\right) = n_1 \frac{p_1}{d_1} + n_2 \frac{p_2}{d_2},$$

cioè la formula di Mazzucchelli. Ma per la densità ammette la formula

$$d_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2}},$$

dove le percentuali sono espresse in peso; mettendo i valori così ottenuti nella relazione $\frac{d - d_v}{d} = A \frac{n - n_v}{n}$, si vede che il Mazzucchelli paragona

i cambiamenti di densità di una soluzione a p_1 °/₀ (sostanza 1) + p_2 °/₀ (sostanza 2) coi cambiamenti d'indice di una soluzione a $\frac{p_1 n_1}{d_1}$ °/₀ (sostanza 1) + $\frac{p_2 n_2}{d_2}$ °/₀ (sostanza 2) [1]. Così si devono per forza trovare valori di A differenti dai miei: nell'esempio scelto dal mio contradittore (miscugli idroalcoolici) si vede che sono più piccoli (1912, pag. 703); tuttavia non si osservano forti divergenze perchè le densità e soprattutto gli indici essendo poco differenti, la curva n_v subisce uno spostamento relativamente piccolo. Ma provi il sig. Mazzucchelli ad applicare le sue formule ad altri miscugli, per esempio a quelli contenenti del solfuro di carbonio: troverà che i suoi valori di A possono differire dai miei del 25 °/₀ e più.

Un ragionamento molto semplice può servire a mostrare chiaramente che un cambiamento nel modo di rappresentare le percentuali non può influire affatto sui valori di A da me trovati, ben inteso alla condizione che lo si faccia tanto per la d_v che per la n_v. Prendiamo il caso d'una soluzione contenente 50 °/₀ in peso di ciascuna delle due sostanze e supponiamo che si sia trovato secondo le formule da me adoperate un cambiamento di densità di 4 °/₀ e un cambiamento d'indice di 1 °/₀; diremo che $A = 4$. Si può ora rappresentare la concentrazione in funzione della densità: se $d_1 = 1$ e $d_2 = 2$, diremo che la soluzione di cui si tratta contiene 33·333·· °/₀ ($p_1 d_1$ °/₀) della sostanza 1 e 66·666·· °/₀ ($p_2 d_2$ °/₀) della sostanza 2. Per questa concentrazione, troviamo naturalmente variazioni identiche tanto per la densità quanto per l'indice, dunque lo stesso valore di A. Questo ragionamento può ripetersi per tutte le concentrazioni e i valori di A saranno assolutamente gli stessi per le due serie di calcoli, salvo che ciascun valore particolare di A si riferirà a una concentrazione un poco differente. È chiaro che ciò non importa pei sistemi binarî dove A è perfettamente indipendente dalla concentrazione; rispetto poi ai sistemi per i quali A non è costante, la curva delle sue variazioni colla concentrazione sarà costruita nei due casi cogli stessi valori, colla sola differenza che i singoli punti saranno distribuiti un po' differentemente lungo l'asse delle ascisse, il che non influisce nell'interpretazione da darsi al fenomeno. Ho scelto di preferenza le formule in peso per la loro semplicità di forma e per la ragione d'ordine pratico che esse esigono un minimo di calcoli; inoltre è più logico rappresentare le funzioni solamente in proporzione dei pesi — ossia delle masse delle sostanze — e non in proporzione di una proprietà scelta arbitrariamente e che è differente nella sostanza 1 e nella sostanza 2. Fi-

[1] Almeno l'n_v si riferisce ad una soluzione di tale concentrazione; per quanto concerne l'n osservato, si riferisce, mi pare, a una soluzione di p_1 °/₀ + p_2 °/₀, come per d e per d_v.

nalmente, nella formola da me adoperata non entrano che valori della densità nella d_v e dell'indice nella n_v: così si evita l'introduzione dei valori d'indice nella espressione di d_v ossia di densità in quella di n_v (vedere sopra), valori che non fanno parte integrante delle formule, ma risultano da cambiamenti nel modo di rappresentare l'asse delle ascisse. Ad ogni modo, sarà sempre meglio calcolare d_v e n_v secondo le espressioni da me adottate, e di far dopo le trasformazioni di asse che si credono opportune, senza di che si va a rischio di commettere degli errori, come è avvenuto per il sig. Mazzucchelli.

Ho così dimostrato che, contrariamente alla tesi del mio contradittore, una sola specie di formula è adottabile per il calcolo di d_v e di n_v, la quale permetta di far un paragone logico tra i mutamenti di d e di n avvenuti in seguito alla mescolanza di due liquidi; e che, qualunque sia il modo adoperato per rappresentare la concentrazione, niente deve essere cambiato ai miei valori di A nè alle mie conclusioni. Per quanto concerne l'osservazione del sig. Mazzucchelli che si potevano prevedere le relazioni da me trovate, non posso arrivare a capire la sua portata critica. Non sarebbero nè più nè meno vere, se si fossero potute prevedere... anche « a posteriori »; nemmeno questo però si poteva fare prima di aver ammesso una formula logica anche per la n_v, cioè che non contenesse valori di d (sempre nel caso che si esprimano le percentuali in peso). La migliore prova di questo è che il lavoro di Pulfrich, amplificato da Buchkremer, non è riuscito a mostrare che A è una grandezza caratteristica per ciascuna coppia di liquidi e che varia da un sistema all'altro secondo regole definite.

Mi riserbo di pubblicare in una prossima Nota alcune altre considerazioni sull'argomento da me qui trattato.

Chimica. — *Idrogenazione dell'acido santoninico.* Nota di Guido Cusmano, presentata dal Socio A. Angeli.

Chimica. — *Isonitrammine terpeniche.* Nota di Guido Cusmano, presentata dal Socio E. Paternò.

Queste Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Chimica. — *Sul comportamento reciproco dei solfati, cromati, molibdati e wolframati alcalini a bassa e ad alta temperatura* [1]. Nota IIª. di M. Amadori, presentata dal Socio G. Ciamician.

II. — Analisi termica.

Ho riferito in una Nota precedente [2] lo studio sulla solubilità allo stato solido a bassa temperatura e sul reciproco comportamento in soluzione acquosa delle tre coppie di sali: K_2SO_4-K_2CrO_4, K_2CrO_4-K_2MoO_4, K_2SO_4-K_2MoO_4. Le corrispondenti coppie con il wolframato potassico non poterono venir studiate per l'instabilità di questo sale nelle soluzioni acquose. Nelle esperienze eseguite ad alta temperatura, oltre le precedenti, furono prese in considerazione anche le tre coppie K_2SO_4-K_2WO_4, K_2CrO_4-K_2WO_4, K_2MoO_4-K_2WO_4.

I sali puri e le miscele saline vennero fusi in crogiolo di platino posto entro un forno elettrico a resistenza di filo di nichel. Le temperature vennero lette con un termoelemento Pt-Pt-Rd immerso direttamente nella massa e un galvanometro Siemens ed Halske.

I punti di solidificazione dei quattro sali risultarono:

K_2SO_4	1070°
K_2CrO_4	978
K_2MoO_4	926
K_2WO_4	894

Il punto di solidificazione del solfato potassico concorda [3], quantunque un po' inferiore, con quelli dati da Hüttner e Tammann (1074°), da Nacken (1076°), da Groschuff (1072°), da Jänecke (1074°), da Karandéeff (1074°): quello dato da Müller (1057°) è evidentemente troppo basso.

Il punto di solidificazione del cromato potassico fu trovato a una temperatura intermedia a quelle date da Žemčužny (984°) e da Groschuff (971°).

I punti di solidificazione del molibdato e del wolframato potassico furono trovati da Hüttner e Tammann [4] rispettivamente a 926° e a 906°: mentre il primo concorda perfettamente con quello trovato da me, il secondo è alquanto superiore. La temperatura che ho dato più sopra è il valore massimo avuto

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

[2] Questi Rendiconti, XXI, 1, 667 (1912).

[3] Landolt-Börnstein, Tabellen, 4ª ediz., 1912.

[4] Zeit. f. anorg. Chemie, *43*, 227 (1905).

con varii campioni: la solidificazione non avveniva mai con arresto così netto come pei tre sali precedenti. L'aggiunta di piccole quantità di alcali e di anidride, pel caso che il sale contenesse un eccesso dell'una o dell'altro, non ha presentato alcun vantaggio.

Come temperature di trasformazione di questi sali furono trovate:

K_2SO_4	585°
K_2CrO_4	666
K_2MoO_4	475
K_2WO_4	575

Per i primi due sali la trasformazione è accompagnata da un notevole sviluppo di calore e nel raffreddamento della massa si osserva un netto arresto di temperatura. Le temperature di trasformazione concordano sufficientemente con quelle osservate dagli autori precedenti. Per il solfato: Hüttner e Tammann 587°, Nacken 595°, Groschuff 586°, Jänecke 587°, Karandéeff 599°, Müller 588. Per il cromato: Žemcžužny 679°, Groschuff 666°.

La trasformazione del molibdato e del wolframato al contrario è accompagnata da un lievissimo sviluppo di calore e l'effetto termico è difficilmente visibile. Hüttner e Tammann non osservarono nel raffreddamento alcun punto di trasformazione: essi stabilirono la temperatura di trasformazione approssimativa basandosi su alcune osservazioni: e cioè per il molibdato l'intorbidamento a circa 200° della massa solidificata che a temperature superiori era chiara e cristallina: per il wolframato la polverizzazione a 300°-200° della crosta salina formatasi su un filo di platino per solidificazione del sale fuso. Essi conclusero che le temperature di trasformazione dei due sali sono intorno alle temperature sopra indicate. Le temperature di trasformazione dalle mie esperienze risultano superiori a quelle date da Hüttner e Tammann: agendo su 30 gr. di sostanza ho potuto osservare ripetutamente un lieve rallentamento nel raffreddamento a 475° per il molibdato, a 575° per il wolframato: lo sviluppo di calore che si ha nella trasformazione è assai piccolo e queste temperature hanno solo un valore approssimativo: la trasformazione dei due sali avverrebbe intorno a queste temperature.

1. K_2SO_4-K_2CrO_4.

Questo sistema fu studiato precedentemente da Groschuff [1] che prese in considerazione sia le temperature di solidificazione che quelle di trasformazione delle miscele. Le esperienze che ho eseguito su questa coppia di sali per avere un confronto diretto con le altre concordano con i risultati avuti dal Groschuff.

La curva di cristallizzazione va dal punto di solidificazione del cromato a quello del solfato e si mantiene sempre intermedia costituendo quasi una retta.

[1] Zeit. f. anorg. Chemie, *58*, 102 (1908).

TABELLA 1ª.

°/₀ in peso K_2SO_4	°/₀ molec. K_2SO_4	Temperature di cristallizzazione	Temperature di trasformazione
0	0	978°	666°
10	11.03	981	661
20	21.80	984	651
40	42.64	1002	639
50	52.73	1016	632
60	62.58	1026	623
80	81.67	1045	600
90	90.94	1056	592
100	100	1066	585

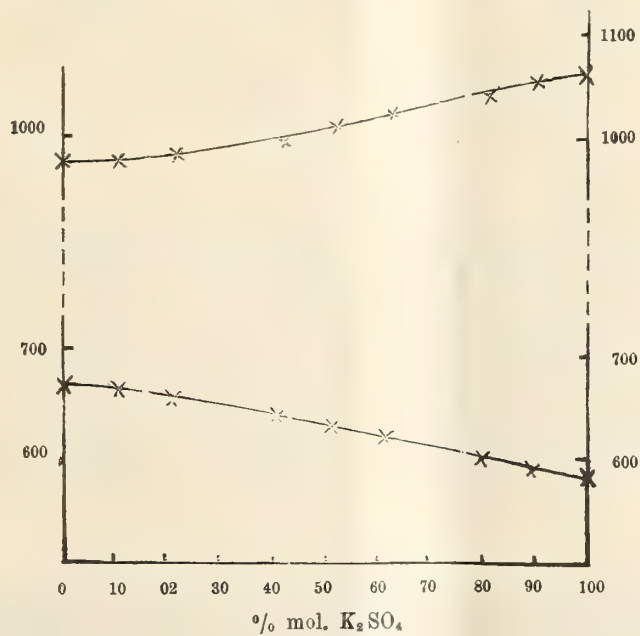



FIG. 1.

La curva di trasformazione è assai analoga a quella di cristallizzazione e congiunge quasi rettilinearmente le temperature di trasformazione dei sali puri.

2. K_2CrO_4-K_2MoO_4.

Anche per questa coppia di sali la curva di cristallizzazione è intermedia alle temperature di solidificazione dei sali puri. Le miscele fino a 30 °/₀ mol. cromato cristallizzano alla stessa temperatura di cristallizzazione del molibdato: solo per un contenuto superiore in cromato la cristallizzazione avviene a temperature superiori fino a giungere alla temperatura di solidificazione del cromato puro. La curva di cristallizzazione nel primo tratto è parallela alle ascisse, poi sale al punto di solidificazione del cromato.

Tabella 2ª.

°/₀ in peso K_2CrO_4	°/₀ molec. K_2CrO_4	Temperature di cristallizzazione	Temperature di trasformazione
0	0	926°	475°
5	6.06	926	465
10	11.98	926	?
20	23.46	926	?
25	29.00	926	?
30	34.44	930	470
40	44.96	934	502
50	55.07	939	540
60	64.77	942	575
70	74.08	955	600
80	83.06	960	62[illegible]
90	91.68	972	648
100	100	978	666

La curva di trasformazione completa non potè venire stabilita. La trasformazione del molibdato anzichè essere più visibile nei cristalli misti per la presenza del cromato che ha un calore di trasformazione assai più notevole si lascia solo osservare nella miscela con 6 °/₀ mol. cromato. Probabilmente la trasformazione nelle miscele è molto più lenta, sicchè l'effetto termico, di per sè molto piccolo, si fa sentire in un intervallo di temperatura così largo da sfuggire nelle osservazioni termiche.

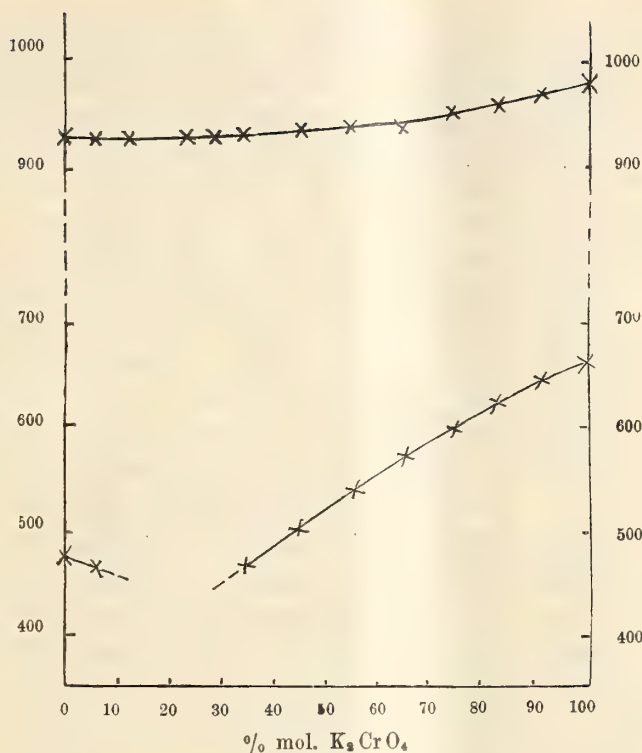



Fig. 2.

Il punto di trasformazione del cromato scende lungo una curva regolare da 666° a 470°, la miscela a 34,4 °/₀ cromato ha questa temperatura di trasformazione che è all'incirca la temperatura di trasformazione del molibdato puro: oltre questa concentrazione la trasformazione non è più visibile. Dati i larghi rapporti di solubilità che esistono indubbiamente tra questi sali a 25° è verosimile che intorno a 450° la solubilità tra le forme β di questi sali sia completa e la curva di trasformazione dalla forma α alla forma β sia continua con un minimo nell'intervallo da 0 a 35 °/₀ mol. cromato.

3. K_2SO_4-K_2MoO_4.

La curva di cristallizzazione è pure continua; al contrario delle precedenti ha un leggero minimo molto piatto di 6° inferiore alla temperatura di solidificazione del molibdato. La temperatura di solidificazione della miscela a 45 °/₀ mol. solfato è uguale a quella del molibdato puro.

Un'analoga curva di cristallizzazione fu ottenuta da Boeke [1] per i corrispondenti sali sodici.

[1] Zeit. f. anorg. Chemie, *50*, 366 (1906).

TABELLA 3ª.

°/₀ in peso K_2SO_4	°/₀ molec. K_2SO_4	Temperature di cristallizzazione	Temperature di trasformazione
0	0	926°	475°
5	6.70	922	460
10	13.19	920	?
20	25.48	920	?
25	31.30	920	?
30	36.94	922	465
35	42.40	926	475
40	47.68	934	484
50	57.78	952	508
60	67.41	980	525
70	76.13	998	544
80	84.59	1018	558
90	92.48	1042	568
100	100	1066	583

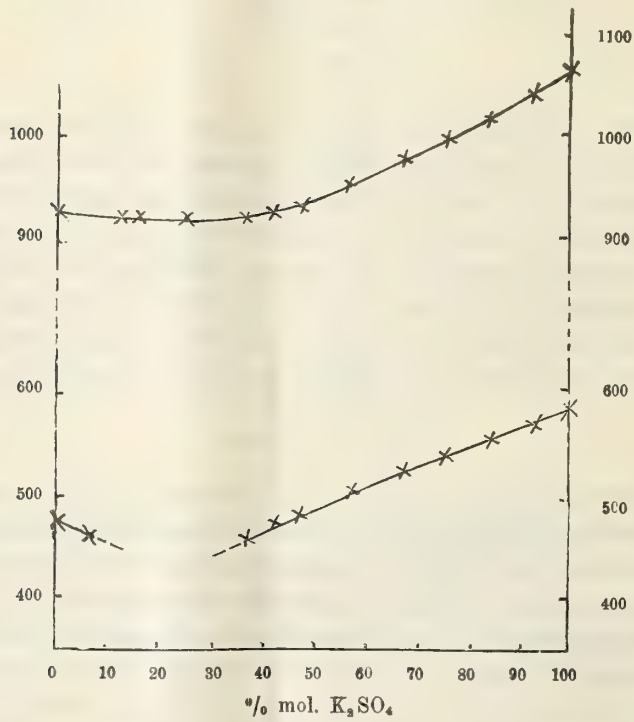



FIG. 3.

Anche per questo sistema non si potè stabilire la curva di trasformazione completa. La trasformazione dalla parte del molibdato si lascia solo osservare nella miscela con 6.7 % mol. solfato. Dalla parte del solfato la curva di trasformazione scende regolare dalla temperatura di trasformazione del solfato a 470°, temperatura di trasformazione della miscela a 36.94 % mol. solfato: più oltre anche da questo lato la trasformazione non è visibile.

Per i corrispondenti sali sodici Boeke trovò che la trasformazione dei nella forma γ dei cristalli misti ricchi in molibdato (che per i sali sodici avviene con rilevante sviluppo di calore) varia secondo una curva che si può seguire sino all'incontro della curva di trasformazione dei cristalli misti ricchi in solfato. Il Boeke fa incontrare queste due curve in un largo angolo in forma di eutettoide a 212°, limitando il campo di immiscibilità allo stato solido a questa temperatura, non avendo mai osservato anche per miscele prossime alla composizione dell'eutettoide arresti di natura eutettica a 212°, ma solo trasformazioni nei cristalli misti a temperature superiori.

Le esperienze del Boeke non escludono e forse rendono più probabile che queste due curve costituiscano un'unica curva di trasformazione e che la solubilità tra le due forme sia completa.

Mentre le esperienze termiche lasciano dubbî sulla solubilità a 210° tra le forme inferiori dei solfati e molibdati di sodio da 75 a 90 % mol. solfato, la solubilità tra i corrispondenti sali potassici ne risulta incerta per concentrazioni da 10 a 50 % mol. solfato intorno a 450°. Si può ritenere tuttavia probabile, dati anche i larghi rapporti di solubilità che esistono a bassa temperatura, che tanto per il sale potassico che per il sale sodico, la solubilità alle dette temperature sia completa e la curva di trasformazione sia continua a minimo.

Chimica tecnologica. — *Il freddo nella conservazione delle olive* [1]. Nota di Giovanni Sani, presentata dal Socio Koerner.

Nella Nota precedente [2] che ho avuto l'onore di presentare a codesta illustre Accademia, ho posto in rilievo il fatto, constatato con esperienze di Laboratorio, che il freddo arresta l'attività lipolitica degli enzimi contenuti nel frutto di olivo, mi parve che la cosa potesse avere un qualche interesse pratico e nell'ultima campagna oleifera ho intraprese prove in proporzioni industriali.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio Chimico Agrario del Regio Istituto Superiore Agrario di Perugia.

(2) Seduta del 3 marzo 1912, vol. XXI, serie 5ª, 1° sem., fasc. 5°. *Ricerche intorno all'olio di olivo.*

Contemporaneamente ho voluto vedere quali fossero gli effetti della conservazione delle olive, come si pratica industrialmente, nei riguardi alla qualità dell'olio ottenuto, prendendo come criterio chimico a giudicare il numero di acidità, costante che assume a mio parere un' importanza decisiva avendo una marcata influenza sui caratteri organoletrici degli olii la quantità di acidi liberi contenuta ed ancora sulla loro conservabilità. Per questo scopo durante l' ultimo periodo di preparazione di olio di olivo ho mandato in varii paesi oleiferi dell' Umbria il signor dottore Misuri a prelevare campioni di olio mentre usciva dalle presse, coll' incarico preciso di assumere e notare scrupolosamente per ciascun campione prelevato informazioni sul tempo e sul modo di conservazione delle olive lavorate.

Trascrivo i risultati analilici ottenuti:

Num. d'ord.	Luogo di produzione	Tempo di conservazione delle olive	Numero di acidità dell'olio (mmg. di KOH per gr. d'olio)
1	S. Manno	12 giorni	5,11
2	Olmo	4 id.	1,66
3	Caleinari	7 id.	4,20
4	Laccugnano	10 id.	2,36
5	Montefalco	5 id.	5,19
6	Trevi	25 id.	12,84
7	Id.	12 id.	4,07
8	Id	30 id.	14,30
9	Spoleto	30 id.	10,42
10	Id.	15 id.	6,96
11	Montefalco	16 id.	10,30
12	Id.	3 id.	3,50
13	Foligno	3 id.	5,30
14	Colle S. Lorenzo	2 id.	1,34
15	Umbertide	26 id.	15,0
16	S. Donnino (Città di Castello)	50 id.	23,34
17	Perugia	8 id.	4,62
18	Passignano (lago)	10 id.	6,52

Come si vede si ha una stretta relazione fra la acidità degli olii e la durata della conservazione delle olive, nel senso che, in generale, più prontamente queste vengono lavorate e migliori, meno acidi sono gli olii. Ora vi sono molte ragioni di vario genere che fanno sì che più o meno lungamente le olive si conservino prima di molirle e gli olii d'olivo che sono nel grande

commercio dimostrano spesso con la loro acidità, l'effetto della prolungata conservazione delle olive.

Con olive appena colte si possono avere olii con piccolissime quantità di acidi liberi. Infatti il 26 p. p. novembre ho raccolto separatamente quattro varietà di olive coltivate nel campo sperimentale di questo Istituto, ne ho fatto quattro piccoli campioni d'olio e ne ho avuti questi risultati analitici:

Varietà delle olive	Data della raccolta	Data della preparazione dell'olio	Acidità dell'olio (mmg. di KOH p. gr. d'olio)
Cimmignola	26.11.1912	26.11.1912	1,06
Raggia	Id.	Id.	0,85
Agogia	Id.	Id.	1.00
Morella	Id.	Id.	0,65

Allo scopo di studiare i progressi della lipolisi nei frutti maturi lasciati sugli alberi, ho riservato due piante in piena fruttificazione, riparate dai venti, fino al ventidue di febbraio, cioè per un periodo di tempo superiore di gran lunga a quello della più tardiva raccolta ed ho preparato olio raccogliendo frutti in diversi momenti e determinando l'acidità in ogni campione d'olio appena fatto, qui sotto sono scritti i risultati ottenuti:

Data della raccolta delle olive	Data della preparazione dell'olio	Acidità dell'olio (mmg. di KOH per gr. d'olio)
14.12.1912	26.11.1912	2,10
23. 1.1913	Id.	2,14
17. 2.1913	Id.	2,80
22. 2.1913	Id.	2,799

Mentre è sensibile la differenza fra l'acidità degli olii ottenuti il 26 novembre p. p. e l'olio avuto il 14 dicembre 1912, lieve è quella fra questo e l'olio ottenuto il 23 gennaio 1913; protraendo per circa un mese la conservazione delle olive sulle piante si arriva ad avere un olio con una acidità che è ancora al disotto della media acidità degli olii umbri. Questo progredire prima rapido, poi relativamente lento del processo di saponificazione dell'olio nei frutti attaccati all'albero è in relazione cogli abbassamenti di temperatura verificatisi nell'atmosfera ambiente ed anche in armonia colle mie esperienze di Laboratorio sugli effetti del freddo nella conservazione delle olive e sui risultati dell'esperimento industriale che qui brevemente riassumo.

È noto ai fisiologi che a maturanza completa i tessuti dei frutti si avviano alla decrepitezza ed alla morte e le pareti cellulari acquistano tendenza ad obbedire solo alle leggi fisiche, perdendo man mano l'attività fisiologica, di qui la possibilità di miscele di contenuti cellulari che prima non si verificavano e di conseguenti reazioni cha il freddo solo o il caldo elevato possono arrestare.

Un'altra considerazione risulta evidente dal complesso dei dati sovraesposti, che cioè il differire la raccolta delle olive è minore danno che il conservarle lungamente nei magazzeni prima di molirle; quando però non si disponga di un frigorifero.

Parte Sperimentale.

Il primo di gennaio ho potuto avere a mia disposizione una cella frigorifera ed ho disposto subito per la raccolta delle olive da conservare, il giorno tre e quattro le olive di mano in mano che venivano raccolte erano poste entro casse di ferro zincato chiuse a chiave, con fondo e pareti bucherellate, per un'altezza di 45 cm. Nel pomeriggio del giorno 4 le casse furono poste nell'anticella ove la temperatura era di — 1°, la mattina del giorno 5 vennero portate nella cella ove la temperetura ha oscillato durante tutto il periodo della conservazione fra i — 3° e i — 5°.

Il giorno 7 febbraio essendosi verificato un guasto nel compressore e constatando un elevamento della temperatura a + 5° ho temuto che le olive potessero soffrire ed ho deciso di lavorarle per averne olio ed il giorno 8 febbraio ho fatto portare al frantoio le casse. Con tutte le cure più rigorose è stato provvisto da me e da un mio assistente al lavaggio ed alla disinfezione di tutto il macchinario e di tutti gli utensili del mulino. Il macello, i fiscoli nuovi, le presse, i recipienti di raccolta dei liquidi, sono stati trattati con soluzione di soda, poi con acqua calda, indi con acqua fredda. Sono state prese tutte le cautele e si sono seguite tutte le migliori norme per porci in condizioni di lavorare bene.

Aperte le casse si è constatato che le olive avevano l'aspetto dei frutti appena colti, erano turgide, lucenti, tagliate presentavano sezione dall'epidermide, prima bruna, poi viola, poi bianca vicino al nocciolo, ed il sapore era amaro intenso; caratteri tutti di ottima conservazione.

Queste olive alla raccolta mi avevano dato un olio con una acidità uguale a 2,16.

Le operazioni di frangitura delle olive, di pressione della pasta, di decantazione dell'olio dalle acque di vegetazione, di raccolta dell'olio in dameginne e la relativa chiusura delle damegiane col timbro del Laboratorio sono state sorvegtiate da me e da un mio assistente.

L'olio ottenuto è di qualità ottima, ricorda il profumo del frutto fresco, ha un bel colore giallo dorato brillante, è poco vischioso, ha un sapore dolce,

delicato; per le sue proprietà chimiche e per le sue qualità organolettiche come mi hanno confermato persone di competenza nota [1], occupa uno dei primi posti fra i prodotti dell'annata nel paese, e ciò è tanto vero che da negozianti e da sensali di olio è stato preferito fra molti campioni che da terzi ho fatto offrire per la vendita.

Chimicamente ha costanti che lo dimostrano un ottimo olio d'olivo — e ciò che più a me interessa la sua acidità è 2.12, il suo indice di refrazione è 62 — il che conferma che il freddo non ha permessa la minima alterazione del frutto, anzi posso affermare con sicurezza che ha favorito l'affinamento del prodotto, perchè il mio olio (lo chiameremo così) è di gran

[1] Non essendo autorizzato a pubblicare i giudizi datimi da autorevoli chimici e pratici perchè personali, mi limito a citare documenti ufficiali: all'olio venne data la marca T. T. O. C. (The Triumph of Cold) e fu spedito per esame alla R. Stazione Chimico agraria di Pisa che il 13/3/1913 rilasciava il certificato n. 1119 coi risultati di analisi: densità a 15° 0,9168, numero di iodio 83,40, numero di saponificazione 189-191, indice refrattometrico (a 25°) 62,1, grado termico 41,5-42.

Saggi organoletrici. — L'olio filtrato ha colore giallo chiaro, lieve odore ordinario di olio nuovo; sapore poco marcato, gradito, leggero di oliva fresca, poco acido, poco grasso. In confronto di buon olio prodotto nei monti di Calei ha sapore più gradito. Fu chiesto il parere di due esperti nella degustazione degli olii i quali, in paragone di un olio di Calei recentemente spremuto, giudicarono migliore l'olio in esame valutandolo ad un prezzo che poteva essere di circa lire 10 superiore al prezzo per quintale dell'olio di Calei.

Il Direttore
ITALO GIGLIOLI.

Un altro campione venne consegnato al sig. Emilio Forconi negoziante d'olio di Terentola il quale per averne un giudizio lo mandò al R. Oleificio sperimentale di Spoleto che gli rilasciò il seguente certificato:

R. OLEIFICIO SPERIMENTALE DELL'UMBRIA
LABORATORIO ELAIOCHIMICO.

Certificato n. 111.

Campione di olio d'oliva (dichiarato dal presentatore) presentato dal sig. Emilio Forconi il giorno . . . . per eseguirvi l'assaggio organolettico.

Tassa d'analisi L. 2.

RISULTATO DELL'ANALISI.

Aspetto — Limpido.
Colore — Giallo verdino attenuato.
Odore — Poco pronunziato.
Sapore — Dolce — Franco di difetti. .

L'olio in esame si presenta all'assaggio organolettico di buona qualità.

Spoleto, 14 marzo 1913.

Il Direttore
f.° F. BRACCI.

lunga più fino, più delicato, più profumato, di aspetto più brillante, di colore più bello, più fluido dell'olio fatto colle stesse olive raccolte qui nella tenuta del nostro Istituto negli stessi giorni e conservate in magazzino per 8 o 10 giorni e che all'analisi mi ha fornito un'acidità di 4,77. Che nelle olive dopo la raccolta si iniziino oltre alle lipolisi, altre alterazioni che abbiano da una parte l'effetto di favorire la formazione di sostanze vischiose e dall'altra quello di demolire le sostanze profumanti del frutto? e che queste siano impedite dal freddo? Continuerò nelle mie ricerche in proposito, lieto frattanto di avere l'onore di presentare a codesta Illustre Accademia le risultanze di un esperimento che potrà portare vantaggio ad una fra le industrie agrarie che ha, per alcune regioni italiane, la più grande importanza.

Patologia vegetale. — *Considerazioni critiche sulla malattia del castagno detta dell'inchiostro.* Nota di L. Petri, presentata dal Socio G. Cuboni.

Dopo le pubblicazioni dei proff. Briosi e Farneti la questione della *malattia dell'inchiostro* è entrata in una fase nuova, nella quale io credo debbano svolgersi di preferenza le nostre ricerche attuali.

La questione, come ho già detto nelle mie Note precedenti, deve essere nettamente posta nel modo seguente:

Le infezioni fungine dei rami nei castagni colpiti dalla malattia, rappresentano la causa principale di questa, oppure l'infezione della parte aerea è preceduta e occasionata da un'alterazione delle radici e del colletto?

I proff. Briosi e Farneti, ritenendo esauriente a questo riguardo la loro *unica* prova d'inoculazione eseguita col *Coryneum*, affermano senz'altro che il *mal dell'inchiostro* ha per esclusiva causa il parassitismo di questo fungo, il quale prima attaccherebbe la parte aerea, e quindi le radici.

Contrariamente a questa affermazione stanno i seguenti fatti: 1° i castagni, anche precedentemente all'attacco del *Coryneum*, presentano un'alterazione delle grosse radici e del colletto; 2° gli attacchi del *Coryneum* sono spesso stranamente limitati e saltuari, non quali sarebbero se essi dipendessero unicamente dal diffondersi dei numerosissimi organi di riproduzione; 3° le ripetute inoculazioni, eseguite con conidi ed ascopore su giovani piante di castagno *sane*, hanno avuto sempre esito negativo [1].

Questi fatti rendono giustificato il ricercare da quali cause derivi la preliminare alterazione della parte sotterranea, alterazione che evidentemente

[1] Inoculazioni con esito negativo furono pure eseguite da Ducomet in Francia.

costituisce la condizione predisponente all'infezione del *Coryneum* e di altri funghi disseccatori dei rami.

La serie di ricerche che ho iniziato, muovendo da simili considerazioni, è ben lontana dall'esser compiuta, e dai resultati parziali che ho pubblicato non era lecito a me, nè ad altri, di trarre delle conclusioni definitive sulle cause della malattia. È perciò assolutamente arbitrario il volermi attribuire l'opinione che il *mal dell' inchiostro* sia prodotto dall'*Endothia radicalis* (¹).

Aggiungendo un altro organismo alla serie di quelli che possono contribuire al disseccamento più o meno rapido della chioma dei castagni ammalati, non è stata mia intenzione di sostituirlo al *Coryneum* nella parte, che nell'eziologia dell'*inchiostro*, è stata attribuita a questo fungo dai professori Briosi e Farneti. L'interpretazione data da questi autori, ai resultati delle mie ricerche sarebbe stata forse giustificata se noi avessimo sulla natura della malattia lo stesso concetto. Ora ciò non è evidentemente.

Non accettando le conclusioni relative all'infezione dei rami come prima causa dell'*inchiostro*, mi sono proposto di studiare le diverse manifestazioni patologiche che si riscontrano nelle piante ammalate, subordinandole fra loro secondo i più probabili rapporti di causalità.

L'aver trovato che l'*Endothia radicalis*, sviluppandosi alla base del tronco o anche sulle grosse radici, può precedere il *Coryneum* e favorirne anzi l'attacco sulla chioma dell'altero, ciò non equivale ad affermare essere l'*Endothia* la causa della malattia. Una simile affermazione sarebbe in aperta contraddizione coi resultati delle mie stesse ricerche.

Io stesso infatti ho dichiarato che le prove d'inoculazione eseguite con questo fungo non hanno prodotto alcuna alterazione, e ho dichiarato anche d'ignorare se in tutti i castagni colpiti dalla malattia dell'inchiostro si trovi sempre l'*Endothia*, ed infine mi sono proposto di stabilire se l'infezione della base del tronco, *che sempre precede il disseccamento dei rami*, fosse preceduta a sua volta da un'alterazione delle radici. E i risultati per ora ottenuti, e resi noti intorno a questo ultimo argomento, sono ben lungi dallo escludere che la causa prima della malattia risieda in un'alterazione parassitaria delle radici.

Concludendo, la mia constatazione sulla presenza dell'*Endothia* sui tronchi e sui rami degli alberi ammalati ha questo d'importante, che essa dimostra come gli organismi ai quali si deve attribuire il rapido disseccamento della parte aerea possono esser diversi, senza una specifica azione parassitaria. Io riconosco che il *Coryneum* è il principale e più diffuso fra questi agenti di disseccamento, ma sostengo che l'intervento di questo o di altri funghi rappresenta l'ultimo stadio della malattia, non il principio.

(¹) Cfr. la Nota pubblicata dai proff. Briosi e Farneti nel fascicolo precedente di questi Rendiconti, pag. 361.

Per me le cause patogene che pongono i castagni nelle condizioni di essere attaccati da questi deboli parassiti sono ancora completamente ignote.

*
* *

Per dimostrare l'inattendibilità delle mie affermazioni riguardo all'infezione dell'*Endothia radicalis*, i proff. Briosi e Farneti mi muovono alcuni appunti ai quali desidero rispondere brevemente, in attesa di farlo più in esteso nel lavoro definitivo.

1.° Non vi è contradizione [1] nella mia affermazione circa due infezioni separate nelle piante giovani o in quelle adulte. Nelle prime quando il *Coryneum* attacca la base del fusto già preesiste l'alterazione delle radici e del colletto, precisamente come in quelle adulte dove l'infezione del *Coryneum* avviene sui rami alti.

2.° Come ho isolato l'*Endothia?* [2] Gli autori mi attribuiscono una ben incompleta conoscenza di ciò che è l'isolamento di un microrganismo da un tessuto ammalato! Il metodo che io adopero da 15 anni con ottimi risultati è descritto in altri miei lavori. Eccone le principali operazioni: 1° prelevamento asettico di un tassello del tessuto ammalato in vicinanza del limite col tessuto ancora sano, previo esame microscopico per constatarvi la presenza di micelio; 2° sezioni eseguite con rasoio sterilizzato alla fiamma; 3° lavaggi consecutivi delle sezioni in tre provette contenenti acqua sterilizzata; 4° semina delle sezioni in agar nutritiva; 5° esame microscopico giornaliero delle sezioni (in scatole Petri) in modo di seguire l'eventuale sviluppo del micelio racchiuso nel tessuto.

Con questo metodo gl'inquinamenti dovuti a germi puramente saprofiti, viventi su parti già morte, sono resi estremamente difficili e d'altra parte sono sempre controllabili.

L'esistenza del micelio di *Endothia* nei tessuti corticali (parenchima liberiano, parenchima corticale) e nel legno della base del tronco, dei rami e delle grosse radici è resultata in modo non dubbio, anche quando sulla superficie di questi organi non si vedevano i caratteristici stromi di colore arancione.

È dunque completamente inesatto il dire che io non ho mai trovato direttamente l'*Endothia* nei castagni ammalati. La difficoltà di vedere gli organi sporigeni del fungo sul tronco deriva semplicemente dall'ubicazione loro fra le screpolature del grosso ritidoma e anche dal fatto che la ricerca non sempre coincide con l'epoca della loro formazione completa. Le mie ricerche infatti sono state rivolte di preferenza a piante che si trovavano all'inizio dell'alterazione della base del tronco.

[1] Cfr. a pag. 362 della Nota dei proff. Briosi e Farneti già citata.
[2] Cfr. a pag. 363 loc. cit.

3.° Confermo il fatto [1] di non aver quasi mai osservato lo sviluppo di fruttificazioni di *Endothia* sulle radici dei castagni ammalati, al contrario di quanto è possibile osservare su radici, restate allo scoperto e rotte, di piante perfettamente *sane*, nelle quali però il fungo manca sul tronco. Questa differente localizzazione in piante sane e in piante affette dal *mal dell'inchiostro* è la prova migliore che l'*Endothia* non è un parassita così virulento da attaccare piante in condizioni normali, ciò che corrisponde al risultato negativo delle inoculazioni sperimentali; in secondo luogo resta indirettamente dimostrato che nei castagni colpiti dal *mal dell'inchiostro* la base del tronco offre un grado elevato di ricettività per l'*Endothia*, cioè i tessuti in quella regione si trovano in condizioni patologiche.

L'arresto di sviluppo del micelio di questo fungo nelle radici probabilmente è dovuto al particolare marciume nero. L'*Endothia* dunque, in questo caso, non è che l'esponente e un'aggravante di uno stato anormale, preesistente alla penetrazione del micelio. Credo opportuno di far notare inoltre che allo stato attuale delle nostre cognizioni intorno alle forme comprese sotto il nome di *Endothia radicalis*, non si può escludere che fra queste si trovino delle differenze morfologiche non solo ma anche biologiche che potrebbero render ragione di alcuni fatti. Uno studio in proposito è ora in corso.

La forma da me isolata si sviluppava in tessuti *vivi*, ciò era ben dimostrato dalla reazione delle cellule contro l' invadenza del micelio con la formazione di pareti suberificate.

4.° Discontinuità delle striscie d' infezione sul tronco [2]. Nelle piante nelle quali il disseccamento della chioma è da poco incominciato, le striscie discendenti di necrosi prodotte dal *Coryneum* non raggiungono ancora il tronco [3]. In questi casi, abbattendo l' albero, si trova che i tessuti della base del tronco sono più o meno imbruniti secondo zone assai estese. Da questi tessuti non ho mai potuto isolare il *Coryneum*, nè vi ho trovato fruttificazioni di questo fungo. D'altra parte l'esame microscopico non rivela la presenza del micelio facilmente riconoscibile.

Non si tratta dunque in questi casi di focolai diversi d' infezione del *Coryneum*, nè d' interruzione apparente con la necrosi dei rami, giacchè a due, a tre metri dal livello del suolo il durame, l'alburno e i tessuti corticali si trovano in condizioni normali. Nelle piante annose vicine a morire è facile trovare il *Coryneum* tanto all' estremità dei rami che alla base del tronco, e non ho mai negato che in questi casi vi sia una continuità d' in-

(1) Cfr. a pag. 363 loc. cit.

(2) Cfr. a pag. 365, loc. cit.

(3) I proff. Briosi e Farneti mi fanno dire che i cancri del *Coryneum* si arrestano ai rami di 3° e 4° ordine; si rilegga la mia prima Nota a pag. 777 dove mi riferisco a piante *non molto deperite*. Mentre a pag. 779 faccio notare che negli ultimi stadî della malattia la necrosi discendente dei rami raggiunge il tronco.

fezione dall'alto al basso. Soltanto in un simile stadio della malattia la necrosi discendente si è confusa con quella ascendente dalla base e non è più possibile stabilire la precedenza e l'indipendenza di quest'ultima da quella prodotta dal *Coryneum*.

5.° Risanamento dei castagni ammalati mediante il taglio (¹). Nell'ultima mia Nota già citata (pag. 867) ho esposto il caso di alcuni castagneti ridotti a ceduo in zone ammalate. Nelle piante nelle quali la necrosi dei tessuti erasi già manifestata alla base del tronco prima del taglio, i polloni che naturalmente si erano originati dalla parte dove il legno era ancora sano, vivevano quasi esclusivamente per le radici sane originatesi dai polloni stessi o dalla ceppaia subito sotto di questi. Le radici vecchie erano tutte invase dal marciume. Che in simili condizioni di ringiovanimento delle piante il diffondersi del male possa esser ritardato e anche temporaneamente arrestato è comprensibile almeno in parte. Però, come ho già fatto osservare, non mancano esempî di rapida morte dei polloni dopo il secondo taglio. L'esempio citato dai proff. Briosi e Farneti di pollonete che rimangono sane da 20 anni in mezzo a una selva che fu devastata dal *mal dell'inchiostro* mi pare che dimostri bene che non basta la presenza del *Coryneum* in un castagneto per produrre la malattia. Anche i ripianti eseguiti nelle località infette alcune volte possono restare immuni più di 20 anni, ma finiscono poi per soccombere. Si tratta di un fatto che costituisce una prova non dubbia della incapacità del *Coryneum* ad attaccare delle piante veramente sane e dimostra pure che i processi di alterazione delle radici e del colletto della pianta, che ancora sfuggono alle nostre indagini, sono oltremodo lenti.

Patologia. — *La trasmissione sperimentale delle Leishmaniosi del Mediterraneo ai topi per mezzo delle pulci* [2]. Nota del dottore C. Basile, presentata dal Socio B. Grassi.

Seguendo il metodo del Grassi *della limitazione delle forme sospette per via di comparazione*, io potei prontamente incriminare (1910) [3] la pulce come ospite trasmissore della leishmaniosi umana e canina del Mediterraneo, e però iniziai delle ricerche per darne una dimostrazione rigorosa e completa sotto ogni riguardo.

Ottenni infatti dapprima [4] lo sviluppo sperimentale delle *Leishmania* in *ctenocephalus serraticeps canis* e dimostrai poi (1911) [5], con ripetuti

(¹) Cfr. a pag. 366, loc. cit.

(²) Dall'Istituto di Anatomia Comparata della R. Università di Roma.

(³) Basile C. Rend. Acc. Lincei, nov. 1910.

(⁴) Rend. Acc. Lincei, genn. 1911.

(⁵) Red. Acc. Lincei, febb.-marzo-giugno 1911.

esperimenti, nei quali mi giovai di cagnolini neonati, e con metodiche ricerche nei focolai endemici di leishmaniosi che la pulce è ospite trasmissore naturale della suddetta infezione.

I miei esperimenti sono stati recentemente confermati da Sergent, Lerithière, Lèmaire (¹).

Nel principio dei miei studi (1909-1910) io potei stabilire che a Bordonaro (Messina), focolaio endemico di leishmaniosi umana e canina, circa il quattro per mille delle pulci *serraticeps* ed *irritans* raccattate nelle coltri e nelle materassa di bambini infetti e su cani con questi conviventi, presentarono nel loro intestino dei protozoi che io definii « tipo *Leishmania* ».

Anche nelle successive ricerche sull'identità della leishmaniosi umana e canina del Mediterraneo e sulle condizioni di ambiente ove si iniziarono alcuni casi sporadici di leishmaniosi infantile, io potei osservare che solo una minima percentuale delle pulci raccattate sui bambini e sui cani infetti, conviventi nella stessa casa, presentavano nel loro intestino i suddetti protozoi da me interpretati *Leishmania.*

Io giunsi a questa interpretazione giacchè tali protozoi mi apparvero del tutto identici alle *Leishmania* dell'ospite vertebrato, sul quale le pulci erano state raccolte, ed invece del tutto o in parte morfologicamente differenti dai comuni *Herpetomonas* e *Crithidia*, rinvenuti e descritti nelle pulci da varî autori.

La suddetta mia interpretazione riceve oggi piena conferma dal seguente esperimento.

Il 25 e 26 gennaio 1913 da un cane intensamente infetto di leishmaniosi naturale furono raccattate circa 200 pulci, le quali dopo essere state legate col metodo seguito per primo dal Nöller (²) furono mantenute alla temperatura di 22° cc.

Queste pulci, il giorno dopo che erano state raccattate, furono poste a succhiare su cagnolini neonati e così potei esaminare le loro feci.

Solamente tre pulci presentarono protozoi « tipo *Leishmania* » nelle loro feci: l'infezione era scarsissima in una pulce, ed intensa invece nelle altre due.

Dall'intestino della pulce scarsamente infetta fu eseguito un preparato per strisciamento; le altre due pulci furono dissezzionate anche esse ed il loro intestino, in parte, fu emulsionato in soluzione fisiologica sterile a 22° cc. ed, in parte, servì ad allestire due preparati per strisciamento, nei quali i parassiti si mostrarono abbondantissimi. La suddetta emulsione dell'intestino di queste due pulci infette fu inoculata per via peritoneale in due topi bianchi (*mus musculus*).

(¹) Soc. de Pathologie Exotique, ottobre 1912.
(²) Nöller, Arch. für Protistenkunde, 1912.

Ambedue questi topi furono sottoposti il 26 febbraio ad una prima disarticolazione tibio-femorale, ed il 10 marzo ad una seconda; queste due disarticolazioni furono tollerate benissimo dai topi, però l'esame microscopico del midollo osseo tibiale di questi animali non presentò mai parassiti.

Il 22 marzo 1913, 56° giorno dalla inoculazione, essendo ambedue i topi privi degli arti posteriori, mi decisi a sacrificarne uno. La milza apparve di un colorito rosso-cupo ed ipertrofica, il fegato apparve però normale; nei preparati per strisciamento di questi organi rinvenni subito delle *Leishmania* identiche a quelle rinvenute nell'intestino delle pulci che erano servite per inoculazione, ed a quelle degli organi emopoietici del cane su cui le due pulci erano state raccattate.

Questo mio studio, oltre a confermare tutte le mie precedenti ricerche sull'etiologia della leishmaniosi del Mediterraneo, dimostra che i protozoi da me definiti tipo *Leishmania* e da me rinvenuti in pulci raccolte su bambini o su cani infetti di leishmaniosi, rappresentano effettivamente stadî di sviluppo delle *Leishmania* nell'intestino delle pulci e non protozoi proprî di quest'insetto.

RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Socio Grassi, a nome anche del Corrisp. Ruffini, legge una Relazione colla quale si propone la inserzione negli Atti accademici della Memoria del dott. G. Cotronei intitolata: *L'apparato digerente degli Anfibi nelle sue azioni morfogenetiche. — Ricerche sull'accrescimento larvale e post-larvale.*

Con eguale proposta d'inserzione conclude una Relazione letta dal Socio Pirotta, a nome dei Colleghi Mattirolo e Baccarini, su una Memoria dei dottori Béguinot e Belosersky avente per titolo: *Revisione monografica del genere Apocynum L.*

Le proposte delle precedenti Commissioni esaminatrici, messe ai voti dal Presidente, sono approvate dalla Classe, salvo le consuete riserve.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Millosevich presenta poscia le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle inviate dal Socio Taramelli, e dai Corrispondenti Fantòli, Marcolongo, Pascal e Reina.

CORRISPONDENZA

Il Presidente Blaserna annuncia che alla seduta assistono il prof. Benedict della « Carnegie Institution » di Washington, e il prof. Bjerknes della Università di Lipsia; e a nome dell'Accademia saluta gl'intervenuti.

Il Segretario Grassi legge un telegramma di ringraziamento del Socio Emery in risposta all'affettuoso ricordo inviatogli dall'Accademia nella Seduta del 2 marzo scorso.

Lo stesso Presidente dà partecipazione di un invito pervenuto all'Accademia riguardante il dodicesimo Congresso internazionale di Geologia, che si terrà nel prossimo agosto al Canadà; ed aggiunge che al predetto Congresso l'Accademia sarà rappresentata dal Socio prof. De Stefani.

Un altro invito è giunto all'Accademia per prender parte all'Esposizione internazionale che avrà luogo a Panama nel 1915.

Il Presidente mette poi a disposizione dei Colleghi le schede di sottoscrizione per le onoranze che saranno tributate ad Ascanio Sobrero, e per contribuire a una fondazione in onore di Lord Lister.

E. M.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 6 aprile 1913.

Annuario della Associazione amichevole fra gli Ingegneri ex-allievi della scuola di Torino, fondata nel 1908, laureati dal 1862 al 1910. Torino, 1912. 8°.

Burali-Forti C. — Sur les dyads et les dyadics da Gibbs. (Extr. de l' « Enseignement mathématique », 1912). Génève, 1912. 8°.

Calza P. F. — L'aritmetica dell'avvenire. (Tavole delle cifre costanti). Napoli, 1912. 8°.

Cavasino Alf. — Ancora del metodo per determinare l'azimut dell'epicentro d'una scossa coi dati d'un solo Osservatorio. (Estr. dal « Bollett. della Società Sismologica Ital. », vol. XVI). Modena, 1912. 8°.

Cortese E. — La Regione sismica calabro-peloritana. Genova, 1913. 8°.

Fantoli G. — Il Po nelle effemeridi di un secolo. (Estr. dagli « Atti della Soc. Ital. per il Progr. delle Scienze ». VI Riunione, 1912). Roma, 1913, 8°.

Fantoli G. — Linee segnalatrici della possibilità climatica e loro applicazione idraulica. (Estr. dai « Rend. del R. Istit. Lomb. di scienze e lett. », vol. XLVI). Pavia, 1913. 8°.

Geigel R. — Die Mechanik der Embolie. (Separat. aus « Virchows Archiv für pathol. Anat. und Physiologie », 211 Band). Berlin, 1913. 8°.

L'Institut de Physiologie de l'Université de Groningue. (Avec deux plans). Groningue, s. d. 8°.

Marcolongo R. — Per l'unificazione delle notazioni vettoriali. (Estr. dagli « Atti del IV Congresso internaz. dei Matematici », vol. III, sez. III-A). Roma, 1909. 8°.

Marcolongo R. — Le curve del vertice di un giroscopio poligonale di Gruey. (Estr. dal « Rend. della R. Accad. delle scienze fis. e mat. di Napoli », 1912). Napoli, 1912. 8°.

Marcolongo R. — Sull'equazioni dell'elettrodinamica. Nota 1ª, 2ª e 3ª (Estr. dal « Rend. della R. Accad. delle scienze fis. e matem. di Napoli », 1912). Napoli, 1912. 8°.

Marcolongo R. — Sull'equazione della propagazione del calore nei corpi cristallizzati. (Estr. dal « Rend. della R. Accad. delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli », 1911). Napoli. 8°.

Marcolongo R. — Sur les dyads et les dyadics de Gibbs. (Extr. del' « Enseignement mathématique », 1912), Génève, 1912. 8°.

Marcolongo R. — Un trattato inedito di meccanica di Vincenzo De Filippis anteriore alla « Mécanique analytique » di Lagrange. (Estr. dagli « Atti del IV Congresso internaz. dei Matematici », III. sez. IV). Roma, 1909. 8°.

Marcolongo R. — Une démonstration vectorielle du théoréme de Dupin. (Extr. de l' « Enseignement mathém. », 1912). Génève, 1912. 8°.

Messeri V. — In memoria di Costantino Pittei; cenni necrologici. (Estr. dal « Boll. di Matematica », XI). Bologna, 1912. 8°.

Pascal E. — Il Planimetro a scure di Prytz trasformato in integrafo, per una notevole equazione differenziale. (Estr. dal « Rend. della R. Accad. delle Scienze fis. e matem. di Napoli », 1913). Napoli, 1913. 8°.

Reina V. — Matematica di precisione e matematica di approssimazione. (Estr. dagli « Atti del III Congresso della Mathesis »). Roma, 1913, 8°.

The Rockefeller Institute for medical Research. History, organization and equipment. New York, 1912. 8°.

Rousseau Chas. M. — The Analysis of Light. San Francisco, California, U. S. A. 1913. 8°.

Taramelli T. — Se l'Appennino settentrionale rappresenti in realtà un carreggiamento. (Estr. dai « Rendiconti », vol. XLVI). Pavia, 1913. 8°.

Taramelli T. — Se le Dinaridi costituiscono realmente una massa carreggiata. (Estr. dai « Rend. del R. Ist. Lomb. di scienze ». S. II, vol. XLV). Milano, 1913. 8°.

Ugolini Pr. — Campanula elatines L. e C. elatinoides Moretti nelle Alpi Centrali. (Estr. dal « Bull. della Soc. bot. ital. »). Firenze, 1902. 8°.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 6 aprile 1913.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Segue in terza pagina.

(*) Questo lavoro sarà pubblicato nei volumi delle *Memorie*.
(**) Questa Nota sarà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 20 aprile 1913.* N. 8.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 20 aprile 1913.

Volume XXII.° — Fascicolo 8°

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademiadei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite ne Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archiv dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agl autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 20 aprile 1913.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Superficie con un sistema di asintotiche a torsione costante e loro trasformazioni.* Nota del Socio Luigi Bianchi.

4. Applicando i risultati generali sopra stabiliti (¹) alle superficie della classe (A), ove

$$K = -\frac{1}{\{\varphi(u)+\psi(v)\}^2},$$

vediamo che il teorema di unicità e di esistenza prende qui l'aspetto seguente:

Date ad arbitrio due curve C , Γ *che escano da un punto* O, *avendo ivi a comune il piano osculatore, e torsioni eguali e di segno contrario, esiste una ed una sola superficie* S *della classe* (A) *che contiene le curve* C , Γ *come asintotiche.*

E infatti, poichè le torsioni di C , Γ sono perfettamente note in funzione di v , u rispettivamente, avremo

$$\begin{aligned}\varphi(u)+\psi(0)&=\mathrm{A}(u)\\ \varphi(0)+\psi(v)&=\mathrm{B}(v),\end{aligned}$$

(¹) Rendiconti, fascicolo precedente, pag. 403.

con $A(u)$, $B(v)$ funzioni note ed $A(0) = B(0)$; sarà quindi nota

$$T = \varphi(u) + \psi(v) = A(u) + B(v) - A(0) = A(u) + B(v) - B(0),$$

dopo di che basta applicare il teorema generale.

Le superficie S della classe (A) vengono così a dipendere da *quattro* funzioni arbitrarie (di una variabile ciascuna), le flessioni e le torsioni delle curve C, Γ. Questo è in armonia col fatto che la ricerca delle superficie S dipende da un'equazione a derivate parziali *del 4° ordine*; e sembra ben notevole che, nonostante la complicazione del problema analitico, si possa applicare agli integrali di questa equazione la teoria delle trasformazioni, come abbiamo ricordato al n. 1.

Particolarizziamo ancora questi risultati, e supponiamo che delle due curve C, Γ una, per es. la prima $u = 0$, sia a torsione costante, l'altra Γ rimanendo affatto arbitraria. La $B(v)$ si ridurrà ad una costante, e resterà quindi $T = T(u)$ funzione della sola u. Le superficie S corrispondenti sono quelle con linee asintotiche in un sistema $(u = \text{cost})$ a torsione costante, variabile però, in generale, dall'una all'altra asintotica. *Una superficie di questa classe speciale è individuata se si fissa arbitrariamente un'asintotica a torsione costante ed un'altra asintotica (arbitraria) nell'altro sistema* (¹).

Qui sono tre le funzioni arbitrarie che entrano nell'integrale generale, ed in effetto le attuali superficie sono integrali di una equazione a derivate parziali *del 3° ordine*, che si forma subito, nelle notazioni di Monge, come segue. Esprimendo che le linee lungo le quali è costante la curvatura totale

$$K = \frac{rt - s^2}{(1 + p^2 + q^2)^2}$$

sono asintotiche, proprietà questa che caratterizza le nostre superficie, si ottiene la detta equazione del 3° ordine sotto la forma

$$\text{(B)} \qquad r\left(\frac{\partial K}{\partial y}\right)^2 - 2s\frac{\partial K}{\partial x}\frac{\partial K}{\partial y} + t\left(\frac{\partial K}{\partial y}\right)^2 = 0.$$

5. Limitandoci ormai a queste speciali superficie S colle asintotiche, in un sistema, a torsione costante, vediamo come si semplificano in questo caso le formole generali del n. 2.

Essendo qui

$$\frac{\partial T}{\partial v} = 0,$$

(¹) Se anche la seconda asintotica è a torsione costante, la superficie individuata è pseudosferica e si ricade in un teorema noto.

la prima delle (II) dà

$$\frac{\partial H_2}{\partial u} = \frac{H_2}{2T} \frac{dT}{du},$$

e, integrando,

$$H_2 = V \sqrt{T}.$$

dove V è una funzione di v, che, disponendo del parametro v, possiamo rendere $= 1$, onde

$$H_2 = \sqrt{T}.$$

L'arco s_u di un'asintotica $u = \text{cost}$, compreso fra due asintotiche $v = v_1$, $v = v_0$ dell'altro sistema, è dato quindi da

$$s_u = \int_{v_0}^{v_1} \sqrt{T}\, dv = \sqrt{T}(v_1 - v_0),$$

onde risulta il teorema:

Sopra le asintotiche a torsione costante le asintotiche dell'altro sistema intercettano archi proporzionali; il coefficiente di proporzionalità è $= \sqrt{T}$.

Ponendo ora nelle (II)

$$H_2 = \sqrt{T} = f(u),$$

queste diventano

$$\text{(III)} \quad \frac{\partial L}{\partial u} = -\frac{H_1 \operatorname{sen} \omega}{f^3(u)}, \quad \frac{\partial H_1}{\partial v} = f'(u) \cos \omega, \quad \frac{\partial \omega}{\partial v} = -L - \frac{f'(u) \operatorname{sen} \omega}{H_1}.$$

D'altra parte si ha per la (10)

$$M = 0,$$

e le formole (II) si semplificano per le attuali superficie nelle seguenti:

$$\text{(IV)} \begin{cases} \dfrac{\partial x}{\partial u} = H_1(\alpha \cos \omega + \xi \operatorname{sen} \omega) & \dfrac{\partial x}{\partial v} = f(u) \, . \, \alpha \\ \dfrac{\partial \alpha}{\partial u} = -\dfrac{H_1 \operatorname{sen} \omega}{f^2(u)} \lambda, \quad \dfrac{\partial \xi}{\partial u} = \dfrac{H_2 \cos \omega}{f^2(u)} \lambda, \quad \dfrac{\partial \lambda}{\partial u} = \dfrac{H_1}{f^2(u)} (\alpha \operatorname{sen} \omega - \xi \cos \omega) \\ \dfrac{\partial \alpha}{\partial v} = L\xi, \quad \dfrac{\partial \xi}{\partial v} = -L\alpha - \dfrac{\lambda}{f(u)}, \quad \dfrac{\partial \lambda}{\partial v} = \dfrac{\xi}{f(u)}. \end{cases}$$

Ogni terna di funzioni (L, H_1, ω) che soddisfi le (III) definisce intrinsecamente una superficie S con un sistema di asintotiche a torsione costante.

Se si suppone in particolare costante $f(u)$, per es. $f(u)=1$, risulta dalle (III) che si può fare anche $G_1=1$, e queste si riducono alle due

$$\frac{\partial L}{\partial u}=-\operatorname{sen}\omega \quad , \quad \frac{\partial \omega}{\partial v}=-L\,,$$

ossia alla ben nota equazione fondamentale

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial u\,\partial v}=\operatorname{sen}\omega$$

della teoria delle superficie pseudosferiche.

6. Ritornando al caso generale di $f(u)$ variabile, supponiamo di trasformare ciascuna asintotica C del sistema $u=\text{cost}$, mediante una trasformazione di Bäcklund B_σ [1], in un'altra curva C′ colla medesima torsione costante $\frac{1}{f^2(u)}$.

Se $M\equiv(x\,,y\,,z)$, $M'\equiv(x'\,.\,y'\,,z')$ sono due punti qualunque corrispondenti di C, C′, e $\varphi=\varphi(u\,,v)$ l'angolo d'inclinazione del segmento

$$MM'=f^2(u)\cos\sigma$$

sopra la tangente alla C, le formole di trasformazione si scrivono

$$x'=x+f^2(u)\cos\sigma(\alpha\cos\varphi+\xi\operatorname{sen}\varphi)\,, \tag{12}$$

e, restando dapprima σ una funzione arbitraria di u, l'angolo φ deve soddisfare alla equazione di trasformazione

$$\frac{\partial\varphi}{\partial v}=\frac{1-\operatorname{sen}\sigma}{f(u)\cos\sigma}\operatorname{sen}\varphi-L\,. \tag{13}$$

Ora cerchiamo di prendere per $\sigma=\sigma(u)$ una tale funzione di u e determinare ulteriormente φ in guisa che la superficie S′, luogo delle trasformate C′, abbia queste curve per asintotiche, chè allora la S′ apparterrà alla classe medesima di S, e sarà una sua *trasformata asintotica.*

Indicando cogli accenti le quantità relative alla curva C′, abbiamo

$$\left\{\begin{aligned}\alpha'&=[1+(\operatorname{sen}\sigma-1)\operatorname{sen}^2\varphi]\,.\,\alpha+(1-\operatorname{sen}\sigma)\operatorname{sen}\varphi\cos\varphi\,.\,\xi-\\&\qquad\qquad-\cos\sigma\operatorname{sen}\varphi\,.\,\lambda\\ \xi'&=(1-\operatorname{sen}\sigma)\operatorname{sen}\varphi\cos\varphi\alpha+[1+(\operatorname{sen}\sigma-1)\cos^2\varphi]\,\xi+\\&\qquad\qquad+\cos\sigma\cos\varphi\,.\,\lambda\\ \lambda'&=\cos\sigma\operatorname{sen}\varphi\,\alpha-\cos\sigma\cos\varphi\,\xi+\operatorname{sen}\sigma\,\lambda\,.\end{aligned}\right. \tag{14}$$

[1] Per le formole della trasformazione di Bäcklund delle curve a torsione costante si può consultare il § 11 della mia Memoria: *Configurazioni mobili di Möbius,* nei Rendiconti del Circolo matematico, tom. XXII (1908).

Sarà soddisfatta la condizione voluta se, insieme alla relazione identica

$$S\lambda' \frac{\partial x'}{\partial v} = 0,$$

sussisterà anche l'altra

$$S\lambda' \frac{\partial x'}{\partial u} = 0,$$

poichè allora le C′ saranno asintotiche sulla S′. Ma l'ultima relazione, calcolata dalle (12), (14), osservando le (IV), ci dà questa seconda equazione a derivate parziali per la funzione incognita φ:

$$\text{(13')} \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial u} = \frac{H_1(1+\operatorname{sen}\sigma)}{f^2(u)\cos\sigma}\operatorname{sen}(\varphi-\omega).$$

Se si scrive la condizione d'integrabilità pel sistema simultaneo (13), (13′), tenendo conto delle (III), si trova che $\sigma = \sigma(u)$ deve soddisfare alla equazione seguente:

$$\frac{1+\operatorname{sen}\sigma}{\cos\sigma}\frac{f'(u)}{f^2(u)} = \frac{d}{du}\left(\frac{1-\operatorname{sen}\sigma}{f(u)\cos\sigma}\right),$$

ovvero

$$2\frac{f'(u)}{f^2(u)} = -\frac{d}{du}\log(1+\operatorname{sen}\sigma),$$

da cui integrando

$$\text{(15)} \qquad 1+\operatorname{sen}\sigma = \frac{k}{f^2(u)},$$

essendo k una costante (arbitraria). Viceversa determinando σ in questo modo, qualunque sia k, le (13), (13′) formano un sistema completamente integrabile ed ammettono quindi una soluzione φ contenente, oltre k, una seconda costante d'integrazione. Le formole (12) dànno quindi, per ogni valore di quest'ultima costante, una nuova superficie S′ della classe di S, e sua trasformata asintotica. Diremo che la S′ è trasformata di S per una B_k, ponendo in evidenza il valore di k scelto nella (15); così:

Ogni superficie S, *con un sistema di asintotiche a torsione costante, dà luogo per una trasformazione (asintotica)* B_k *ad* ∞^1 *nuove superficie* S′ *della medesima classe.*

7. Dalla considerazione delle trasformazioni *finite* B_k per le superficie S passiamo a quella delle trasformazioni *infinitesime*, seguendo i concetti generali indicati in lavori precedenti [1].

[1] Ved. la Nota in questi Rendiconti (ottobre 1912): *Intorno ad una nuova classe di superficie* e la Memoria negli Atti della Società delle Scienze (dei XL): *Sulla teoria della trasformazioni delle curve di Bertrand e delle superficie pseudosferiche* (t. XVIII, anno 1913).

Di una superficie S, con un sistema di asintotiche a torsione costante, si consideri una particolare trasformata asintotica S′ per una B_k. La S′ ammette, alla sua volta, la S come trasformata per la B_k ed insieme alla S un sistema continuo ∞^1 di tali trasformate, fra le quali una, che diremo S_1, *infinitamente prossima ad* S. Fra i punti di S, S_1 è stabilita una corrispondenza (che conserva le asintotiche e la curvatura), e noi indicheremo come *trasformazione infinitesima* $\overline{B}_k$ il passaggio da ogni punto $P \equiv (x, y, z)$ di S al corrispondente $P_1 \equiv (x + \delta x, y + \delta y, z + \delta z)$ di S_1, ed in generale indicheremo col simbolo δ le variazioni che subiscono le quantità relative ad S in questa $\overline{B}_k$ infinitesima.

Volendo calcolare queste variazioni, cominciamo dallo scrivere le formole inverse delle (12), (14):

$$(12^*) \qquad x = x' - f^2(u) \cos\sigma\,(\alpha' \cos\varphi + \xi' \operatorname{sen}\varphi)$$

$$(14^*) \qquad \begin{cases} \alpha = [1 + (\operatorname{sen}\sigma - 1)\operatorname{sen}^2\varphi]\,\alpha' + (1 - \operatorname{sen}\sigma)\operatorname{sen}\varphi\cos\varphi\,\xi' + \\ \qquad + \cos\sigma\operatorname{sen}\varphi\lambda' \\ \xi = (1 - \operatorname{sen}\sigma)\operatorname{sen}\varphi\cos\varphi\,\alpha' + [1 + (\operatorname{sen}\sigma - 1)\cos^2\varphi]\,\xi' - \\ \qquad - \cos\sigma\cos\varphi\lambda' \\ \lambda = -\cos\sigma\operatorname{sen}\varphi\alpha' + \cos\sigma\cos\varphi\xi' + \operatorname{sen}\sigma\lambda', \end{cases}$$

poi osserviamo che, la S′ essendo fissa, sono nulle le variazioni δ dei suoi elementi. Variando quindi le (12*), (14*), si hanno dapprima le formole seguenti:

$$(16) \qquad \begin{cases} \delta x = f^2(u)\cos\sigma(\alpha'\operatorname{sen}\varphi - \xi'\cos\varphi)\,\delta\varphi \\ \delta\alpha = \{2(\operatorname{sen}\sigma - 1)\operatorname{sen}\varphi\cos\varphi\alpha' + (1 - \operatorname{sen}\sigma)(\cos^2\varphi - \operatorname{sen}^2\varphi)\,\xi' + \\ \qquad + \cos\sigma\cos\varphi\lambda'\}\,\delta\varphi \\ \delta\xi = \{(1 - \operatorname{sen}\sigma)(\cos^2\varphi - \operatorname{sen}^2\varphi)\,\alpha' + 2(1 - \operatorname{sen}\sigma)\operatorname{sen}\varphi\cos\varphi\xi' + \\ \qquad + \cos\sigma\operatorname{sen}\varphi\lambda'\}\,\delta\varphi \\ \delta\lambda = -\cos\sigma(\alpha'\cos\varphi + \xi'\operatorname{sen}\varphi)\,\delta\varphi, \end{cases}$$

che esprimono tutte le variazioni per l'unica $\delta\varphi$.

Sostituiamo in questa ad α', ξ', λ' i loro valori (14) espressi per α, ξ, λ e poniamo inoltre

$$\delta\varphi = \varepsilon K,$$

dove ε è una costante infinitesima e K una funzione di u, v determinata

a meno di un fattore costante. Così abbiamo

$$(17)\quad \begin{cases} \delta x = \varepsilon f^2(u) \cos\sigma \,\{\operatorname{sen}\sigma \operatorname{sen}\varphi\alpha - \operatorname{sen}\sigma\cos\varphi\xi - \cos\sigma\lambda\}\, \mathrm{K} \\ \delta\alpha = \varepsilon\,\{(\operatorname{sen}\sigma - 1)\,\xi + \cos\sigma\cos\varphi\lambda\}\,\mathrm{K} \\ \delta\xi = \varepsilon\,\{1 - \operatorname{sen}\sigma)\,\alpha + \cos\sigma\operatorname{sen}\varphi\lambda\}\,\mathrm{K} \\ \delta\lambda = -\varepsilon\cos\sigma\,(\alpha\cos\varphi + \xi\operatorname{sen}\varphi)\,\mathrm{K}\,. \end{cases}$$

Resta da determinare K, o meglio le sue derivate logaritmiche rapporto ad u, v, ciò che si ottiene senza difficoltà variando le formole fondamentali (IV) e paragonando poi colle (17). Si ottengono così le formole [1]

$$(18)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \log \mathrm{K}}{\partial u} = \dfrac{1+\operatorname{sen}\sigma}{\cos\sigma}\,\sigma' - \mathrm{H}_1\,\dfrac{1+\operatorname{sen}\sigma}{f^2(u)\cos\sigma}\cos(\varphi-\omega) \\ \dfrac{\partial \log \mathrm{K}}{\partial v} = \dfrac{\operatorname{sen}\sigma - 1}{f(u)\cos\sigma}\cos\varphi\,. \end{cases}$$

Dopo ciò concludiamo: *Ogni superficie* S, *con un sistema di asintotiche a torsione costante, ammette* ∞^1 *trasformazioni infinitesime* $\overline{\mathrm{B}}_k$ *in superficie* S_1 *della medesima specie. Fissata la funzione trasformatrice* φ, *soluzione del sistema* (13), (13'), *la trasformazione infinitesima* $\overline{\mathrm{B}}_k$ *è individuata dalle formole* (17), (18).

8. Assoggettiamo ora una superficie S della nostra classe ad una successione continua di trasformazioni infinitesime $\overline{\mathrm{B}}_k$, nelle quali manteniamo *fissa* la costante k. La superficie S percorrerà una serie ∞^1 di tali superficie, che diremo un *sistema* $\Omega_k(\mathrm{S})$, il passaggio da una qualunque S alla consecutiva nel sistema avvenendo per una trasformazione infinitesima $\overline{\mathrm{B}}_k$.

Per studiare analiticamente i sistemi $\Omega_k(\mathrm{S})$, fisseremo la posizione della S, mobile entro il sistema, per mezzo di un parametro w, o terza variabile, e tutti gli elementi relativi alla S,

$$\mathrm{L}\,,\ \mathrm{H}_1\,,\ \omega\,,\ \varphi\,,\ \mathrm{K}\ ;\ x\,,\ \alpha\,\ldots$$

(1) Si variino per esempio la seconda delle (IV) nella prima linea e la prima nella seconda linea, ciò che dà

$$\frac{\partial\,\delta x}{\partial v} = f(u)\,\delta\alpha$$

$$\frac{\partial\,\delta\alpha}{\partial u} = -\frac{\mathrm{H}_1\operatorname{sen}\omega}{f^2(u)}\,\delta\lambda - \frac{\delta(\mathrm{H}_1\operatorname{sen}\omega)}{f^2(u)}\,\lambda\,,$$

e si osservino le (17).

diventeranno funzioni delle tre variabili u, v, w. Le formole (17) per le variazioni si cangiano ora in formole di derivazione rapporto a w, e diventano:

$$
(\mathrm{IV}^*) \quad \left\{
\begin{aligned}
\frac{\partial x}{\partial w} &= f^2(u) \cos\sigma \,\{ \operatorname{sen}\sigma \operatorname{sen}\varphi\alpha - \operatorname{sen}\sigma \cos\varphi\xi - \cos\sigma\lambda \} \cdot \mathrm{K} \\
\frac{\partial \alpha}{\partial w} &= \{ (\operatorname{sen}\sigma - 1)\,\xi + \cos\sigma \cos\varphi\lambda \} \cdot \mathrm{K} \\
\frac{\partial \xi}{\partial w} &= \{ (1 - \operatorname{sen}\sigma)\,\alpha + \cos\sigma \operatorname{sen}\varphi\lambda \} \cdot \mathrm{K} \\
\frac{\partial \lambda}{\partial w} &= -\cos\sigma \,\{ \alpha \cos\varphi + \xi \operatorname{sen}\varphi \} \cdot \mathrm{K}\,;
\end{aligned}
\right.
$$

esse sono da aggregarsi alle (IV).

Se scriviamo le condizioni d'integrabilità per le (IV*), paragonate con le (IV), otteniamo le cinque nuove equazioni seguenti, da aggregarsi alle (III):

$$
(\mathrm{III}^*) \quad \left\{
\begin{aligned}
&\frac{\partial \mathrm{K}}{\partial u} = \left\{ \frac{1 + \operatorname{sen}\sigma}{\cos\sigma} \cdot \sigma' - \frac{\mathrm{H}_1 (1 + \operatorname{sen}\sigma)}{f^2(u)\cos\sigma} \cos(\varphi - \omega) \right\} \cdot \mathrm{K}\,, \\
&\qquad\qquad \frac{\partial \mathrm{K}}{\partial v} = \frac{\operatorname{sen}\sigma - 1}{f(u)\cos\sigma} \cos\varphi \cdot \mathrm{K}\,, \\
&\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial w} = 2\, \frac{1 - \operatorname{sen}\sigma}{f(u)\cos\sigma} \cos\varphi \cdot \mathrm{K}\,, \quad \frac{\partial \mathrm{H}_1}{\partial w} = \sigma' f^2(u) \operatorname{sen}(\varphi - \omega) \cdot \mathrm{K}\,, \\
&\qquad\qquad \frac{\partial \omega}{\partial w} = \left(2 - \frac{\sigma' f^2(u) \cos(\varphi - \omega)}{\mathrm{H}_1} \right) \mathrm{K}\,.
\end{aligned}
\right.
$$

Le prime due non sono altro che le (18) ed esprimono che il passaggio dalla S alla consecutiva avviene per la B_k, cioè che si tratta di un sistema $\Omega_k(\mathrm{S})$.

Inversamente se le cinque funzioni

$$\mathrm{L}\,, \mathrm{H}_1\,, \omega\,, \varphi\,, \mathrm{K}$$

di u, v, w soddisfano le (III), (III*), vengono ad essere identicamente soddisfatte le condizioni di integrabilità per le (IV), (IV*), le quali definiscono per ciò intrinsecamente un sistema $\Omega_k(\mathrm{S})$.

9. Si tratta ora di esaminare più da vicino il sistema (III), (III*) per le cinque funzioni incognite e vedere se ammette soluzioni, ed in quale arbitrarietà.

Intanto se le scriviamo ordinatamente nel quadro

$$
(\mathrm{V})\quad
\begin{cases}
\begin{cases}
\dfrac{\partial L}{\partial u} = -\dfrac{H_2 \operatorname{sen}\omega}{f^3(u)} \\[2mm]
\dfrac{\partial L}{\partial w} = 2\,\dfrac{1-\operatorname{sen}\sigma}{f(u)\cos\sigma}\cos\varphi\cdot K
\end{cases}
\qquad
\begin{cases}
\dfrac{\partial H_1}{\partial v} = f'(u)\cos\omega \\[2mm]
\dfrac{\partial H_1}{\partial w} = \sigma' f^2(u)\operatorname{sen}(\varphi-\omega)\cdot K
\end{cases}
\\[6mm]
\qquad\qquad
\begin{cases}
\dfrac{\partial \omega}{\partial v} = -L - \dfrac{f'(u)\operatorname{sen}\omega}{H_1} \\[2mm]
\dfrac{\partial \omega}{\partial w} = \left\{ 2 - \dfrac{\sigma' f^2(u)\cos(\varphi-\omega)}{H_1}\right\}\cdot K
\end{cases}
\\[6mm]
\begin{cases}
\dfrac{\partial K}{\partial u} = \left\{ \dfrac{1+\operatorname{sen}\sigma}{\cos\sigma}\,\sigma' - \dfrac{H_1(1+\operatorname{sen}\sigma)}{f^2(u)\cos\sigma}\cos(\varphi-\omega)\right\}\cdot K \\[2mm]
\dfrac{\partial K}{\partial u} = \dfrac{\operatorname{sen}\sigma - 1}{f(u)\cos\sigma}\cos\varphi\cdot K
\end{cases}
\\[6mm]
\qquad\qquad
\begin{cases}
\dfrac{\partial \varphi}{\partial u} = \dfrac{H_1(1+\operatorname{sen}\sigma)}{f^2(u)\cos\sigma}\operatorname{sen}(\varphi-\omega) \\[2mm]
\dfrac{\partial \varphi}{\partial u} = \dfrac{1-\operatorname{sen}\sigma}{f(u)\cos\sigma}\operatorname{sen}\varphi - L\,,
\end{cases}
\end{cases}
$$

vediamo che esse formano un sistema lineare di forma canonica per le cinque funzioni incognite L, H_1, ω, φ, K; le variabili principali sono

$$
\begin{array}{lll}
u\,,w & \text{per} & L \\
v\,,w & \text{per} & H_1\,,\omega \\
u\,,v & \text{per} & \varphi\,,K\,.
\end{array}
$$

D'altronde se si formano dal sistema (V) i due valori di ciascuna delle derivate seconde *doppiamente principali*

$$
\frac{\partial^2 L}{\partial u\,\partial w}\,,\quad \frac{\partial^2 H_1}{\partial v\,\partial w}\,,\quad \frac{\partial^2 \omega}{\partial v\,\partial w}\,,\quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial u\,\partial v}\,,\quad \frac{\partial^2 K}{\partial u\,\partial v}\,,
$$

si trova ogni volta che essi coincidono, in forza delle (V) stesse. Il sistema (V) è dunque completamente integrabile, secondo Bourlet [1], ed ammette quindi soluzioni dipendenti da cinque funzioni arbitrarie. Se prendiamo tre valori fissi di u, v, w, siano p. es. $u=0$, $v=0$, $w=0$, esiste, in ordine al teorema fondamentale, uno ed un solo sistema integrale

$$
(L\,,H_1\,,\omega\,,\varphi\,,K)
$$

tale che:

per $u=0$, $w=0$, L si riduca ad una funzione data di v
per $v=0$, $w=0$, H_1, ω si riducano a funzioni prefissate di u
per $u=0$, $v=0$, φ, K si riducano a funzioni prefissate di w.

[1] Cfr. Nota n. 3.

Resta da interpretare geometricamente questo risultato per i sistemi $\Omega_k(S)$. Delle cinque funzioni arbitrarie, una di queste è apparente dipendendo dall'arbitrarietà del parametro w, il quale potrà p. es. fissarsi in guisa da rendere

$$K(0\,,0\,,w)=1\ \text{(1)}.$$

Così in realtà: *I sistemi* $\Omega_k(S)$ *dipendono da quattro funzioni arbitrarie.* Si riconosce subito il significato delle tre prime di queste, come inerenti alla superficie iniziale $w=0$ nel sistema $\Omega_k(S)$, la quale può quindi scegliersi ad arbitrio. Alla traiettoria $u=0\,,\,v=0$ è quindi inerente la quarta funzione arbitraria, onde segue che la traiettoria stessa non può essere una curva qualunque, e resta da vedersi quale è la proprietà geometrica che la caratterizza.

10. La risposta alla questione sopra enunciata si ottiene col seguente teorema:

Nei sistemi $\Omega_k(S)$ *le traiettorie descritte dai singoli punti delle superficie* S *sono curve di Bertrand.*

Per dimostrarlo basterà calcolare gli elementi relativi a queste traiettorie (w), che indicheremo colle notazioni consuete

$$\alpha_w\,,\,\xi_w\,,\,\lambda_w\,;$$

e così con $\dfrac{1}{\varrho_w}\,,\,\dfrac{1}{T_w}$ le due curvature. Dalla prima delle (IV*) abbiamo

$$ds_w=f^2(u)\cos\sigma\,.\,K\,.\,dw\,,$$

indi

$$\alpha_w=\operatorname{sen}\sigma\operatorname{sen}\varphi\alpha-\operatorname{sen}\sigma\cos\varphi\xi-\cos\sigma\lambda\,. \tag{19}$$

Poi dalle formole di Frenet

$$\frac{d\alpha_w}{ds_w}=\frac{\xi_w}{\varrho_w}\,,$$

e dalle (IV*) stesse

$$f^2(u)\cos\sigma\cdot K\,\frac{\xi w}{Cw}=\left\{\operatorname{sen}\sigma\frac{\partial\varphi}{\partial w}+(1-\operatorname{sen}\sigma)\,K\right\}(\alpha\cos\varphi+\xi\operatorname{sen}\varphi)$$

colle analoghe. Queste si risolvono nelle due

$$\xi_w=\varepsilon(\alpha\cos\varphi+\xi\operatorname{sen}\varphi)\,,\ \text{con}\ \varepsilon=\pm1\,, \tag{20}$$

$$\frac{1}{\varrho_w}=\frac{\varepsilon}{f^2(u)}\left\{\frac{\operatorname{tg}\sigma}{K}\frac{\partial\varphi}{\partial w}+\frac{1-\operatorname{sen}\sigma}{\cos\sigma}\right\}. \tag{21}$$

(1) Ciò equivale a prendere w proporzionale all'arco della traiettoria $u=0\,,v=0$.

Dalle (19), (20) risulta ora

$$\lambda_w = \varepsilon \{ \cos\sigma \operatorname{sen}\varphi\, \alpha - \cos\sigma \cos\varphi\, \xi + \operatorname{sen}\sigma \lambda \}, \tag{22}$$

e derivando nuovamente rapporto a w

$$\frac{1}{T_w} = \frac{1}{f^2(u)} \left(\frac{1}{K} \frac{\partial\varphi}{\partial w} - 1 \right). \tag{21*}$$

Paragonando le (21), (21*), si vede che fra $\frac{1}{\varrho_w}$, $\frac{1}{T_w}$ sussiste la relazione lineare

$$\frac{\varepsilon \cos\sigma}{\varrho_w} - \frac{\operatorname{sen}\sigma}{T_w} = \frac{1}{f^2(u)}, \tag{23}$$

onde le traiettorie (w) sono in effetto curve di Bertrand. Di più si vede che la famiglia a cui la curva di Bertrand appartiene resta la stessa lungo un'asintotica $u = \text{cost}$, ma varia in generale, da un'asintotica all'altra.

Si osservi ora che le formole (12)

$$x' = x + f^2(u) \cos\sigma (\alpha \cos\varphi + \xi \operatorname{sen}\varphi),$$

ove si faccia $w = \text{cost}$, definiscono una superficie S' trasformata asintotica della S, e facilmente si proverebbe che queste ∞^1 superficie trasformate S' formano, alla loro volta, un nuovo sistema $\Omega_k(S')$, che diciamo il *coniugato* del primitivo $\Omega_k(S)$. Se le precedenti si scrivono sotto la forma

$$x' = x + \varepsilon f^2(u) \cos\sigma\, \xi_w,$$

ne segue che le traiettorie (w) in $\Omega_k(S')$ hanno comuni le normali principali con quelle del primitivo $\Omega_k(S)$, e sono quindi le loro curve di Bertrand coniugate.

Le proprietà ora osservate sono un'evidente generalizzazione di quelle stabilite in un precedente mio lavoro [1] pei sistemi Ω_σ di superficie pseudosferiche, i quali si ottengono come caso particolare supponendo costante $f(u)$, indi σ. Così pure le altre proprietà dei sistemi Ω_σ trovano qui una corrispondente generalizzazione, facile ad osservarsi.

[1] *Sistemi obliqui di Weingarten*, Annali di matematica, ser. 3ª, tom. XIX (1912).

Qui ritorniamo ancora sulla determinazione dei sistemi $\Omega_k(S)$ dalle condizioni iniziali al n. 9, ed osserviamo che se, oltre alla superficie iniziale S o $w=0$, si fissa la traiettoria (w) descritta dal punto $u=0$, $v=0$ *come curva di Bertrand della famiglia* (23), verrà ad essere nota in funzione di w la torsione $\frac{1}{T_w}$ (per $u=0$, $v=0$) e la (21*) farà quindi conoscere $\frac{\partial\varphi}{\partial w}$. Ma inoltre, per l'orientazione data in $O\equiv(0,0,0)$ alla curva di Bertrand, sarà anche fissato il valore iniziale di φ per $x=0$, onde verremo a conoscere φ in funzione di w lungo la traiettoria stessa.

Possiamo quindi concludere:

Un sistema $\Omega_k(S)$ *è definito se si dà* (*in modo arbitrario*) *una superficie iniziale* S *e la traiettoria di Bertrand uscente da un suo punto* O.

In fine noteremo che pei sistemi $\Omega_k(S)$ stessi può stabilirsi una teoria delle trasformazioni, affatto analogamente come nel caso particolare dei sistemi obliqui di Weingarten. Fra queste trasformazioni figura come una trasformazione singolare quella che dà il passaggio da un sistema $\Omega_k(S)$ al suo coniugato $\Omega_k(S')$.

Matematica. — *Teoria del colpo d'Ariete* (¹). Nota dell'ing. L. Allievi, presentata dal Corrispondente V. Reina.

Colpi d'ariete in chiusura e in apertura.

L'analisi del sistema fondamentale (9) (ved. Nota I, § 2)

$$
(9)\qquad
\begin{aligned}
\zeta_1^2-1&=2\varrho(1-\eta_1\zeta_1)\\
\zeta_1^2+\zeta_2^2-2&=2\varrho(\eta_1\zeta_1-\eta_2\zeta_2)\\
&\dots\dots\dots\\
\zeta_{i-1}^2+\zeta_i^2-2&=2\varrho(\eta_{i-1}\zeta_{i-1}-\eta_i\zeta_i)
\end{aligned}
$$

che lega le serie concatenate $\zeta_1\,\zeta_2\ldots\zeta_i$ ad intervallo di fase, conduce a un sistema organico di leggi e dei fenomeni di colpo d'ariete quando si assuma

(¹) La Nota I (*Esposizione generale del metodo*) fu pubblicata nei volumi delle Memorie dell'Accademia. Le Note successive di carattere prevalentemente tecnico, appariranno negli Atti dell'Associazione Elettrotecnica italiana e del Collegio degli Ingegneri di Milano. Di esse (II e II) si dà qui un Riassunto.

(ciò che è in generale conforme alle condizioni tecniche di funzionamento) che la manovra, di chiusura o di apertura, venga eseguita in modo che la serie dei gradi di apertura $\eta_1 \eta_2 \eta_3 \dots \eta_i$ risulti una serie linearmente decrescente o crescente, e cioè secondo la legge

$$\text{(X)} \qquad \eta_i = 1 \mp \frac{t_i}{\vartheta} .$$

Si dimostra in tal caso che durante la manovra, le serie concatenate $\zeta_1 \zeta_2 \dots \zeta_i$ tendono a un valore limite ζ_m dato dalla

$$\text{(XI)} \qquad \zeta_m^2 \mp \frac{\varrho}{\vartheta} \zeta_m - 1 = 0$$

la quale si ottiene ponendo nella equazione generale (9) $\zeta_{i-1} = \zeta_i = \zeta_m$ tenuto conto della (X), valendo il segno — per la manovra di chiusura ed il segno $+$ per la manovra di apertura. Ne risulta

ζ_m in chiusura > 1
ζ_m » apertura < 1

essendo entrambi i valori indipendenti dalla velocità di propagazione a per essere:

$$\frac{\varrho}{\vartheta} = \frac{a v_0}{2 g y_0} : \frac{2 \mathrm{L}}{a \tau} = \frac{\mathrm{L} v_0}{g \tau y_0} .$$

Considerando la serie concatenata relativa agli istanti $t_i = 1, 2, 3, \dots i$, che dirò serie di ritmo intero, e combinando le (9) e (XI), tenuto conto di (X), si giunge al sistema:

$$\text{(XII)} \qquad \begin{aligned} \frac{2\varrho - (1 + \zeta_m)}{2\varrho\eta_1 + \zeta_1 + \zeta_m} &= \frac{\zeta_m - \zeta_1}{\zeta_m - 1} \\ \frac{2\varrho\eta_1 - (\zeta_1 + \zeta_m)}{2\varrho\eta_2 + \zeta_2 + \zeta_m} &= \frac{\zeta_m - \zeta_2}{\zeta_m - \zeta_1} \\ \cdots & \cdots \\ \frac{2\varrho\eta_{i-1} - (\zeta_{i-1} + \zeta_m)}{2\varrho\eta_i + \zeta_i + \zeta_m} &= \frac{\zeta_m - \zeta_i}{\zeta_m - \zeta_{i-1}} \end{aligned}$$

mediante il quale si possono investigare le leggi delle serie di valori concatenati ζ_i sia in chiusura che in apertura, in relazione ai rispettivi valori limiti ζ_m.

I. — Chiusura.

$(1, \eta_1, \eta_2, \ldots \eta_i =$ serie decrescente; $\zeta_m > 1)$.

È chiaro dalla 1ª (XII) che:

se si abbia $2\varrho \lesseqgtr 1 + \zeta_m$ sarà $\zeta_m \lesseqgtr \zeta_1$ e quindi possiamo trarre le conclusioni seguenti (ved. fig. IV):

1º Caso: $2\varrho < 1 + \zeta_m$, $\zeta_m < \zeta_1$.

È in questo caso facile dedurre dalle (XII) che le successive ζ_i sono alternativamente $\lesseqgtr \zeta_m$ e precisamente:

$$\zeta_1 > \zeta_3 > \zeta_5 > \cdots > \zeta_m$$
$$\zeta_2 < \zeta_4 < \zeta_6 < \cdots < \zeta_m$$

onde i successivi carichi di ritmo intero ζ_i^2 sono oscillatoriamente assintotici al valore limite ζ_m^2.

2º Caso: $2\varrho = 1 + \zeta_m$, $\zeta_m = \zeta_1$.

Si deduce ovviamente dalle (9) che in questo caso

$$\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = \cdots = \zeta_m$$

e cioè i carichi di ritmo intero sono tutti eguali al valore limite.

3° Caso: $2\varrho > 1 + \zeta_m \quad , \quad \zeta_m > \zeta_1$.

Si deduce facilmente dalle (XII) che in questo caso le successive $\zeta_2, \zeta_3, \zeta_4, \ldots$ ecc., si mantengono pure $< \zeta_m$ fino a che i numeratori delle successive (XII) si mantengono > 0, ma ove pel diminuire delle successive η_i si verifichi la condizione:

$$2\varrho\eta_i < \zeta_i + \zeta_m$$

in tal caso le successive $\zeta_{i+1}, \zeta_{i+2}, \ldots$ ecc. risultano alternativamente $\gtrless \zeta_m$ come nel 1° caso, mentre se fosse:

$$2\varrho\eta_i = \zeta_i + \zeta_m$$

si avrebbe:

$$\zeta_{i+1} = \zeta_{i+2} = \cdots = \zeta_m$$

come nel 2° caso.

Ma se nessuna delle due condizioni si verifica ed i numeratori delle successive (XII) si mantengono > 0 fino all'ultimo istante di ritmo intero che precede la chiusura completa in tal caso tutti i successivi carichi restano inferiori al valore limite ζ_m^2.

Il carico massimo di ritmo intero in chiusura risulta dunque:

nel 1° caso: il carico di colpo diretto ζ_1^2,
" 2° " il carico limite ζ_m^2,
" 3° " un carico di contraccolpo assai poco diverso da ζ_m^2, ovvero il carico che ha luogo nell'istante della chiusura completa, inferiore a ζ_m^2.

La legge del carico in chiusura può dunque avere i diversi andamenti rappresentati nei diagrammi della fig. IV — ciò che mostra come dovessero riuscire sterili i tentativi di costringere la definizione di simili fenomeni, e le leggi dei loro valori massimi nell'ambito di una formola unica.

Sinossi cartesiana. — Interpretando le condizioni analitiche suesposte nel campo di una sinossi cartesiana in ϱ e ϑ (ved. Nota I, § 5) è facile vedere che le equazioni che si ottengono eguagliando a zero i numeratori delle (XII) individuano delle linee s_i luoghi di punti rappresentativi di tubazioni per le quali si verifica la condizione:

$$\zeta_i = \zeta_{i+1} = \cdots = \zeta_m$$

e che separano il campo sinottico in zone di tubazioni alle quali competono le diverse leggi di cui il diagramma fig. IV.

Questi luoghi s_i sono rami ad andamento iperbolico aventi per assintoto verticale comune la $\varrho = 1$ ed inoltre ciascuno per assintoto orizzontale la

$\varrho = i - 0{,}5$. La prima e più interessante di esse e cioè la s_1 di cui l'equazione: $2\varrho = 1 + \zeta_m$, sostituendo ζ_m da (XI) diventa:

$$\text{(XIII)} \qquad \varrho = \frac{4\vartheta - 1}{4\vartheta - 2}$$

non è altro che il ramo di iperbole equilatera (assintoti $\varrho = 1$, $\vartheta = 0{,}5$)

Fig. VI.ª

segnato nel quadrante inferiore della figura VI che dà la sinossi cartesiana delle tubazioni manovrate in chiusura.

La zona Σ compresa fra l'asse ϑ e il ramo d'iperbole s_i fino a $\vartheta = 1$ è dunque la zona comprensiva delle tubazioni per le quali il carico massimo di ritmo intero in chiusura è il carico di colpo diretto, e come risulta dall'abaco delle e (ved. Nota I, § 3, fig. 1ª) simili tubazioni sono quelle relative ad alte ed altissime cadute.

Il resto del quadrante sinottico inferiore a destra di s_1, è invece comprensivo di tubazioni per le quali giusta le osservazioni precedenti si può assumere ζ_m^2 come espressione del carico massimo in chiusura.

La fig. VI ci dà anche un abaco dei carichi massimi in chiusura abbastanza approssimato (in quanto si può in generale e con una certa approssimazione ammettere che i massimi abbiano luogo negli istanti di ritmo intero, ved. Nota 1ª, § 4) mediante il tracciamento delle curve luoghi di tubazioni per le quali il carico di colpo diretto ζ_1^2 e il carico limite ζ_m^2 hanno determinati valori. Il quadrante sinottico deve all'uopo suddividersi in tre zone e cioè:

1°) *Zona di chiusura brusca.*

Quando sia $\vartheta \leqq 1$ e cioè la chiusura completa effettuata in fase di colpo diretto, il carico raggiunge al termine della manovra (e conserva per il resto della fase) il valore che si ha ponendo nella 1ª (9) $\eta_1 = 0$ e cioè:

$$\zeta_1^2 = 1 + 2\varrho \tag{XIV}$$

che io indico come *carico di chiusura brusca*.

Nella zona orizzontale $0 < \vartheta < 1$ (zona di chiusura brusca) i luoghi di tubazioni per le quali il carico in chiusura aggiunge dati valori massimi sono dunque dei segmenti rettilinei verticali (fig. VI).

2°) *Zona del colpo diretto.*

Nella zona Σ a sinistra della s_1 e cioè nella zona di tubazioni aventi caratteristica inferiore al valore (XIII) il carico massimo di ritmo intero in chiusura è come vedemmo il carico di colpo diretto ζ_1^2, ed i luoghi delle tubazioni per le quali detto carico ha dati valori sono ovviamente i luoghi individuati dalla 1ª (9) ponendovi:

$$\eta_1 = 1 - \frac{1}{\vartheta} \qquad \zeta_1 = \text{cost}$$

e cioè:

$$\varrho = \frac{\zeta_1^2 - 1}{2} \cdot \frac{\vartheta}{\zeta_1 - (\zeta_1 - 1)\,\vartheta} \tag{XV}$$

che nel quadrante sinottico rappresenta i rami di un fascio di iperboli equilatere passanti per l'origine quali sono segnate nella fig. VI (quadrante inferiore).

3°) *Zona del carico-limite.*

Nella zona angolare illimitata a destra di s_1 il carico massimo risulta, come abbiamo veduto, poco diverso da ζ_m^2 ovvero inferiore ad esso onde per gli scopi tecnici la zona è sufficientemente illustrata col tracciamento dei

luoghi di tubazioni per le quali ζ_m^2 ha determinati valori luoghi che per la (XI) risultano individuati da:

$$\text{(XVI)} \qquad \frac{\varrho}{\vartheta} = \zeta_m - \zeta_m^{-1}$$

equazione del fascio di rette passanti per l'origine tracciato nel quadrante inferiore della fig. VI.

II. — Apertura.

$(1, \eta_1, \eta_2, \dots \eta_i = \text{serie crescente}; \zeta_m < 1)$.

È chiaro dalla 1ª (XII) che se si abbia:

$$2\varrho \gtreqless 1 + \zeta_m \quad \text{sarà:} \quad \zeta_m \lesseqgtr \zeta_1$$

e quindi si può concludere (fig. V):

1° Caso: $2\varrho > 1 + \xi_m \quad , \quad \zeta_m < \zeta_i$.

Essendo le η_i crescenti i numeratori dei primi membri delle successive (XII) sono tutti > 9 e quindi:

$$\zeta_1 > \zeta_2 > \zeta_3 > \cdots > \zeta_m$$

e la serie decrescente dei carichi è semplicemente assintotica al valore limite.

2° Caso: $2\varrho = 1 + \zeta_m \quad , \quad \zeta_m < \zeta_1$

onde

$$\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = \cdots = \zeta_m .$$

3° Caso: $2\zeta < 1 + \zeta_m \quad , \quad \zeta_m > \zeta_1$.

Conviene distinguere diverse ipotesi:

α) Se il numeratore della 2ª (XII) e di conseguenza anche i successivi sono > 0 si ha: $\zeta_1 < \zeta_2 < \cdots < \zeta_m$ e la serie dei carichi di ritmo intero è semplicemente assintotica al valore limite ma il diagramma del carico è configurato ad archi concavi in basso di cui ciascuno taglia la orizzontale di ordinata $= \zeta_m^2$ (ved. fig. V $\varrho = 0{,}70$).

β) Se un certo numero di numeratori delle (XII) si mantengano < 0 finchè uno di essi e i successivi diventano $\gtreqless 0$ in tal caso un corrispondente numero di carichi risultano alternativamente $\lesseqgtr \zeta_m^2$, mentre i successivi sono tutti $=$ o tutti $>$ o tutti $< \zeta_m^2$ (fig. V).

Sinossi cartesiana. — Interpretando le condizioni analitiche suesposte nel campo della sinossi cartesiana in ϱ e ϑ, è chiaro che le equazioni che si ottengono eguagliando a zero i numeratori delle (XII) rappresentano i

rami $s_i^\star$ delle curve s_i precedentemente descritte (manovre di chiusura) situati nel quadrante $(\varrho\,,\vartheta)$ per cui le ϑ hanno segno contrario a quello loro attribuito per la chiusura (quadrante superiore, fig. VI).

La prima e più importante di esse e cioè la $s_1^\star$, giusta l'equazione:

$$(\text{XIII})^{bis} \qquad \varrho = \frac{4\vartheta + 1}{4\vartheta + 2}$$

non è che il ramo superiore della iperbole equilatera (XIII) che incontra $\vartheta = 0$ nel punto $\varrho = 0{,}5$, ed ha per assintoto $\varrho = 1$. Le successive $s_2^\star\, s_3^\star \ldots s_i^\star$ passano invece tutte per l'origine e sono distribuite nella zona $\Sigma^\star$ fra la $s_1^\star$ e l'asse ϑ, zona in cui la depressione massima o carico minimo di apertura è quella di colpo diretto. I luoghi di tubazioni di $\Sigma^\star$ per le quali detto carico minimo ha un determinato valore sono dati dal fascio delle:

$$(\text{XV})^{bis} \qquad \varrho = \frac{1 - \zeta_1^2}{2} \cdot \frac{\vartheta}{\zeta_1 - (1 - \zeta_1)\,\vartheta}$$

e cioè delle iperboli equilatere passanti per l'origine rappresentato nella fig. VI (quadrante superiore); mentre nella zona illimitata a destra di $s_1^\star$ il carico minimo in apertura può ritenersi poco diverso da ζ_m^2 ed i luoghi pei quali detto carico ha un determinato valore sono costituiti dal fascio di rette

$$(\text{XVI})^{bis} \qquad \frac{\varrho}{\vartheta} = \zeta_m^{-1} - \zeta_m\,.$$

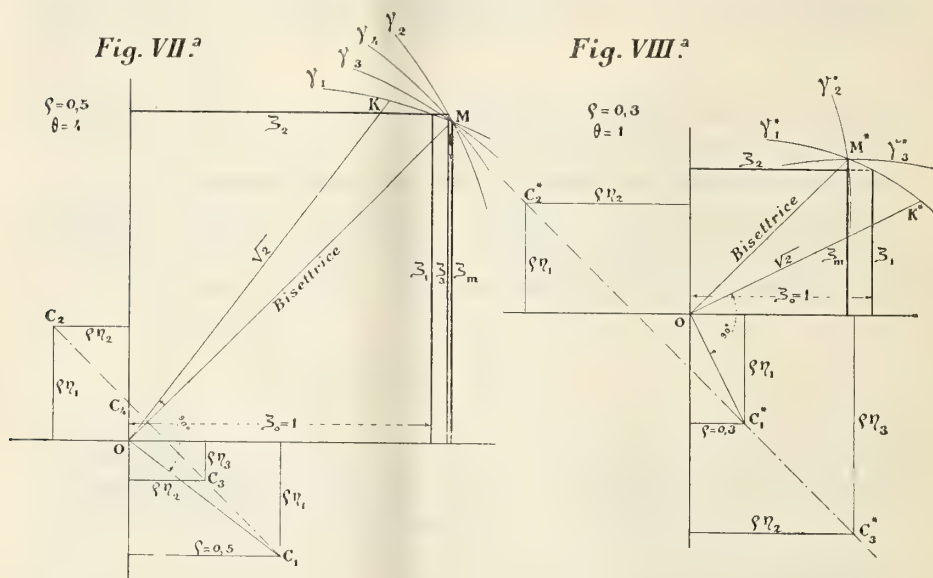
Il caso di apertura per messa in funzione di tubazioni inizialmente chiuse per le quali $\varrho = 0$ esige investigazioni speciali.

Ed infine lo studio dei carichi di ritmo intercalare sia di chiusura che di apertura può farsi differenziando le (9) ed investigando le leggi dei valori delle ζ_i e loro coefficienti differenziali nell'àmbito di ogni singola fase.

Diagrammi circolari delle serie concatenate.

Le leggi del carico di chiusura e apertura possono esplorarsi anche col metodo grafico dei diagrammi circolari di cui al § 6, Nota I) i quali nel caso di manovra con legge lineare sono caratterizzati dalla proprietà che:

A) per la chiusura (fig. VII) i centri $C_1\, C_2 \ldots C_i$ dei circoli $\gamma_1\, \gamma_2 \ldots \gamma_i$ sono situati su una retta a 45° cogli assi passante al disopra dell'origine, mentre i circoli stessi passano tutti per uno stesso punto M della bisettrice degli assi, di cui le coordinate dànno il valore limite ζ_m di chiusura;

B) per l'apertura (fig. VIII) i cèntri $C_1^\star\ C_2^\star \ldots C_i^\star$ dei circoli $\gamma_1^\star\ \gamma_2^\star \ldots \gamma_i^\star$ sono situati su una retta a 45° cogli assi e passante al disotto dell'origine, mentre i circoli stessi passano tutti per un punto $M^\star$ della bisettrice degli assi di cui le coordinate dànno il valore limite ζ_m di apertura.

È ovvio come il sistematico esame delle diverse configurazioni che prendono le fig. VII ed VIII per diversi valori di ϱ e ϑ conduca ad una elementare, e semplice teoria grafica del colpo d'ariete per quanto concerne i carichi di ritmo intero.

Fisica. — *Calorimetro ad anetolo.* Nota del dott. Ugo Grassi, presentata dal Socio A. Ròiti.

In una Nota precedente [1] avevo accennato come costruendo il corpo del calorimetro di Bunsen a doppia parete e facendo il vuoto nella intercapedine si poteva pensare di riempire il corpo calorimetrico stesso con sostanze diverse dall'acqua e dal ghiaccio.

Il vantaggio che così si ottiene è senz'altro evidente quando si pensi che liberandosi dall'obbligo di fare le osservazioni calorimetriche a zero gradi (che è naturalmente imposto dall'impiego del calorimetro a ghiaccio) si potrebbe osservare la variabilità del calore di reazione con la temperatura.

[1] Vol. XXII serie 5ª, 1° sem., fasc. 5°, pag. 304.

Per quanto riguarda il calorimetro a ghiaccio devo dire subito che ho riscontrato come il Precht aveva già impiegato prima di me l'artifizio che io avevo proposto, e ciò nella occasione di alcune ricerche sopra l'energia irraggiata dal radio pubblicata nella Nota *Strahlungsenergie von Radium* inserita negli *Annalen der Physik*, 1905; questa circostanza mi era sfuggita in causa del titolo della Nota e devo la indicazione di essa alla cortesia di un collega.

Premesso questo per stabilire la giusta priorità del Precht, credo opportuno di rendere noto come impiegando l'anetolo anzichè l'acqua per riempire il corpo calorimetrico, io abbia ottenuto degli eccellenti risultati; questa sostanza fonde a 21°,55; il riempimento con essa del calorimetro non presenta difficoltà speciali; il suo disareamento si ottiene riducendo la pressione e riscaldando il tubo di reazione con una spiralina di nichel percorso dalla corrente.

Il calorimetro fu immerso in un termostato riscaldato elettricamente e regolato mediante un termoregolatore a toluolo di grande sensibilità; era provveduto per una energica agitazione del termostato cosicchè la regolazione della temperatura si raggiungeva con oscillazioni inferiori al centesimo di grado.

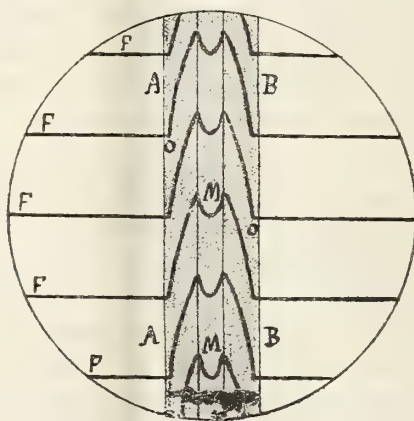
L'esatto aggiustamento della temperatura del termostato si effettuava alla maniera seguente: si aggiustava dapprima per una temperatura prossima a quella di fusione dell'anetolo e si osservava l'andamento della colonna di mercurio nel capillare; se questa si ritirava indicando un processo di solidificazione, allora si aggiustava il termostato per una temperatura superiore di qualche decimo; si lasciava in riposo per più di un'ora dopo di che si osservava nuovamente l'andamento della colonna di mercurio nel capillare; era facile allora trovare per interpolazione la temperatura esatta alla quale il menisco rimane fermo nel capillare; temperatura che è anche quella di congelamento dell'anetolo che riempie il corpo calorimetrico.

Il calorimetro ad anetolo è molto sensibile: una piccola calorìa corrisponde a 0,0345 grammi di mercurio mentre nel caso del ghiaccio essa corrisponde solo a 0,0154 grammi.

Una determinazione di equivalente in acqua di un blocchetto di rame elettrolitico di 40,8 grammi ha dato tra 0° e 21°,55, 3,78 gr. e tra 21°,55 e 34°,9 (vapori di etere) 3,81 gr.; siccome il calore specifico del rame va leggermente aumentando con la temperatura il risultato ottenuto mostra come accontentandosi di fare determinazioni non troppo rapide (le precedenti durarono più di un'ora e mezzo) il calorimetro ad anetolo può adoperarsi tanto per reazioni esotermiche come per quelle endotermiche.

Non ho poi riscontrato durante questo tempo per cui ho adoperato il calorimetro ad anetolo dei disturbi dipendenti dalla trasformazione che esso subisce per effetto della luce; il passaggio a fotoanetolo avviene infatti in maniera assai lenta e sotto l'azione diretta dei saggi solari; ed in un mese circa non è stata da me sensibilmente avvertita.

Fisica. — *Sulla birifrangenza della sostanza corticale dei peli animali.* Nota I di A. Pochettino, presentata dal Socio P. Blaserna.

1. È noto da tempo che i peli animali presentano fenomeni di birifrangenza [1], ma non conosco alcuna ricerca quantitativa, nè una spiegazione plausibile di questa birifrangenza. Nella presente Nota riferisco alcune osservazioni in argomento, compiute con un microscopio Leitz, modello MI, munito di compensatore di Babinet (ogni divisione del tamburo corrisponde

a una differenza di cammino di 1/950 di $\lambda = 0,005893$); gli ingrandimenti usati furono, secondo i casi, di 16, 60, 200 volte. Osservato al microscopio a polarizzazione, il pelo animale si comporta come una sostanza uniasse *positiva* coll'asse ottico parallelo all'asse longitudinale del pelo stesso; però nel pelo propriamente detto la birifrangenza si ha solo nella sostanza corticale; nè cuticola, nè midollo presentano birifrangenza di sorta.

2. Se si esamina, per es., un capello umano, trattato con un liquido chiarificante (glicerina ecc.), al microscopio munito di nicol polarizzatore e di compensatore di Babinet, si osserva che in corrispondenza allo strato corticale lo spostamento delle frange va crescendo da zero ad un massimo corrispondente all'orlo del midollo, e poi diminuisce in corrispondenza di quest'ultimo. L'aspetto del campo del microscopio è reso abbastanza bene dalla figura schematica qui annessa, calcolata ammettendo che la birifrangenza sia pro-

[1] Vedi Ebner V., *Unters. über die Urs. d. Anis. org. Substanzen.* W. Engelmann, Leipzig, 1882. — Panebianco R., *Studio ottico-cristallografico della cheratina.* Padova, 1896.

porzionale allo spessore di sostanza corticale attraversata dalla luce; in essa, *F* rappresentano le frange date dal compensatore, *AB* l'immagine del capello, *O* ed *M* le regioni corrispondenti alla cuticola e al midollo.

3. La birifrangenza specifica (riferita allo spessore di 1 mm.) della sostanza corticale non è una costante: è diversa da pelo a pelo; per uno stesso pelo varia da punto a punto, e per uno stesso punto varia col variare della temperatura e dello stato igrometrico. Se però si osservano molti campioni cercando di fare le misure in posizioni corrispondenti (per es. verso la metà della lunghezza del pelo) e nelle stesse condizioni di temperatura e di umidità, si constata che minore è il diametro del pelo e più grande è la birifrangenza specifica. Ecco una tabella riassumente il risultato di tutte le osservazioni (circa 800) fatte su capelli umani non sottoposti a trattamento di sorta, alla temperatura di 15° e con una umidità relativa di circa 60 %. La birifrangenza specifica Δ è espressa in lunghezze d'onde ($\lambda_D = 1$):

Diametro in μ	45-55	55-65	65-75	75-85	85-95	95-105	105-115	115-125
Δ	18,66	16,04	14,23	13,34	11,62	10,03	9,12	8,84

4. La birifrangenza Δ non è costante per tutta la lunghezza del pelo; essa ha un massimo verso la metà. Ecco alcuni esempî:

Pelo lungo mm. 7,5

Distanza da base: mm.	0,5	2	4	5	6	7
Diametro in μ . . .	45,9	44,3	42,1	38,6	39	37,8
Δ	18,16	20,24	22,67	19,64	16,19	15,73

Pelo lungo mm. 9.

Distanza da base: mm.	0,5	2	3	5	7	8,5
Diametro in μ . . .	67	66.7	66,2	62,4	60,1	60,1
Δ	14,92	16,58	18,02	18,06	17,59	17,55

Capello lungo cm. 18.

Distanza da punta: cm.	0,2	5	9	13	17	17,8
Diametro in μ . . .	13,6	45,9	49,3	68	69,7	71,4
Δ	14,86	17,08	18,31	12,26	12,03	11,92

Capello lungo cm. 30.

Distanza da punta: cm.	1	6	12	18	24	29,5
Diametro in μ . . .	83,7	82,6	70,2	81,0	75,6	91,8
Δ	12,65	13,00	16,26	14,57	14,93	11,39

5. Aumentando la temperatura, il diametro del pelo diminuisce; in corrispondenza Δ aumenta. Riporto qui alcune osservazioni su capelli umani [1]:

	I		II				III			IV		
Temperatura . .	13°	38°	13°,5	25°	30°	35°	15°	27°	36°	12°	35°	41°
Diametro in μ . .	96	82,9	40	37,6	37	36	65	60,8	57,9	68	59,9	57,7
Δ	11.09	12.91	22,27	24.83	28.66	30.88	16.25	18,24	22,54	16.59	20.12	21,89

6. Coll'imbibizione in liquidi diversi, non agenti chimicamente sulla cheratina, la birifrangenza del pelo varia, ma varia insieme anche il diametro di esso pelo, di modo che non fu possibile trovare una corrispondenza fra l'indice di rifrazione del liquido imbevente e la variazione osservata nella Δ. Vennero usati liquidi di diverso indice: acqua, alcool etilico, etere, acido acetico, formolo, glicerina, xilolo, olio di garofano e di cedro, bromuro di naftalina e joduro di metilene, poi soluzioni di permanganato potassico, cloruro ferrico, acido cromico, sublimato corrosivo, acido tannico ecc. L'azione di questi liquidi sia sul diametro del pelo, sia sulla sua birifrangenza specifica Δ è assai diversa e dipende variamente, secondo il liquido, dalla durata dell'imbibizione; si osservò però sempre che, *in qualunque caso, ad una diminuzione del diametro del pelo corrisponde un aumento della birifrangenza specifica* e che tanto più marcata è la diminuzione di quello, tanto più notevole è l'aumento di questa.

7. Fra i liquidi agenti chimicamente sulla cheratina, vennero studiati la H_2O_2 (« peridrolo » di Merk) e le soluzioni di potassa non molto diluite. La H_2O_2 [2] ossida la cheratina; tuttavia tanto il diametro del pelo, quanto la birifrangenza anche per un trattamento non prolungato, non variano molto: dapprima si ha un leggero aumento del diametro e un aumento della birifrangenza (aumento simultaneo che non si nota mai nel caso di liquidi non agenti chimicamente); dopo parecchie ore, pur rimanendo il diametro quasi lo stesso, la birifrangenza diminuisce. Per es. un capello umano aveva in un suo punto un diametro $d = 81,3\,\mu$ e una birifrangenza specifica $\Delta = 9,64$; immerso nella H_2O_2, $d = 85,7$ e $\Delta = 9,96$; dopo tre ore $d = 85\,\mu$ e $\Delta = 8,66$; la piccolezza dell'aumento di Δ che segue subito l'immersione in H_2O_2 potrebbe far dubitare della sua realtà, ma il suo verificarsi in tutte le esperienze eseguite toglie ogni dubbio.

L'immersione in una soluzione di KOH provoca una forte diminuzione della birifrangenza, diminuzione che è tanto più rapida quanto più concen-

[1] Da queste quattro serie di misure, ammettendo pel diametro la relazione $d_t = d_0 (1 - \alpha t)$, si ottiene per il coefficiente di contrazione termica α il valore: $\alpha = 0,0053$ circa.
[2] Cohnheim, *Chemie der Eiweisskörper*, pag. 53.

trata è la soluzione usata. A questa diminuzione di Δ corrisponde un notevole aumento del diametro del pelo. Si potrebbe pensare che la diminuzione di Δ dipenda dall'azione chimica della KOH sulla cheratina; ciò non è: infatti se, dopo l'immersione nella soluzione, il pelo viene lavato in acqua e poi essiccato nel vuoto su H_2SO_4, il diametro si riduce grandemente e la Δ cresce senza però raggiungere il valore iniziale. Ecco alcuni esempî riferentisi a capelli umani trattati con una soluzione normale di KOH, poi lavati in H_2O e infine essiccati:

	Condizioni iniziali		Durata del trattamento	Condizioni dopo trattamento		Condizioni dopo trattamento	
	diametro μ	Δ		diametro μ	Δ	diametro μ	Δ
I	68	15,22	20′	133,6	5,42	71,4	12.15
II	90	11,78	40′	125,8	6,17	93,5	10,06
III	76,5	14,41	60′	115	7,22	76,5	11,13
IV	106,4	9,75	4 ore	180,9	3,74	118,9	6,17

Un effetto più marcato si ha trattando il pelo con HNO_3: dopo circa 60′, Δ è ridotta a zero, e il diametro viene quasi raddoppiato. Anche in questo caso, lavando il preparato in acqua e poi essiccandolo, Δ ricompare e in corrispondenza il diametro diminuisce. Anzi, come mostrano gli esempî seguenti, non occorre neppure essiccare nel vuoto e su H_2SO_4 per ottenere il ricomparire della birifrangenza, basta asciugare con carta bibula:

		I	II	III	IV	V	VI
Condizioni iniziali . .	$d =$	102,6 μ	112	124,2	121,5	122,3	89,1
	$\Delta =$	9,87	8,69	8,87	8,95	8,45	11,62
Dopo trattamento con HNO_3	$d =$	216 μ	221,4	232,2	221,4	248,4	140,4
	$\Delta =$	0	0	0	0	0	0
Dopo asciugati con carta bibula	$d =$	189 μ	183,6	194,4	189	172,8	118,8
	$\Delta =$	1,18	1,33	1,14	0,63	0,85	3,14

L'ultimo campione, lavato in acqua e poi essiccato, dà $d = 105,3\,\mu$, $\Delta = 4,91$; rimesso in HNO_3: $d = 153,9\,\mu$, $\Delta = 0$; lavato in H_2O: $d = 118,3\,\mu$, $\Delta = 2,55$; essiccato di nuovo: $d = 97,2\,\mu$, $\Delta = 4,44$. Sembra dunque che la birifrangenza del pelo dipenda molto dall'assestamento delle lamelle cheratinizzate costituenti la sostanza corticale, nel senso che qualunque causa tenda ad avvicinarle o a ridurne lo spessore, produce un aumento nella birifrangenza specifica.

8. Occorre spesso di scorgere l'estremità di un pelo, tagliato con un coltello non bene affilato, dissociata in filamenti sottili, ciascuno dei quali è costituito da un aggregato delle cellule cheratinizzate formanti la sostanza corticale; tale estremità presenta una birifrangenza appena apprezzabile. D'altra parte è degno di nota che sezioni di peli parallele all'asse, sottili fino a 6 μ, preparate per l'osservazione ordinaria, conservino, malgrado il trattamento subìto (disidratazione, inclusione, sezionamento, lavaggio in xilolo e impregnazione con balsamo del Canadà), la birifrangenza, corrispondente al loro spessore.

9. Tre sono le ragioni possibili della birifrangenza presentata dai peli. α) La sostanza corticale (la sola attiva) è di sua natura birifrangente; sia poi questa birifrangenza dovuta alla struttura molecolare della sostanza costituente le cellule cheratinizzate o alla presenza di minutissimi aggregati cristallini: (birifrangenza normale). β) La sostanza corticale, trovasi in uno stato di deformazione elastica in conseguenza del quale diventa birifrangente: (birifrangenza accidentale). γ) La sostanza corticale, che può considerarsi come un sistema di strati sovrapposti di due sostanze di indici di rifrazione diversi (aria e lamelle cheratinizzate), si comporta come i mezzi lamellari di Wiener (birifrangenza lamellare).

La prima ipotesi non regge poichè è vero che le soluzioni di KOH a concentrazione superiore al 20 %, che attaccano chimicamente la cheratina, fanno scomparire la birifrangenza, ma questa ricompare subito se dopo aver lavato il preparato in acqua, lo si essicca; e poi la H_2O_2, che ossida la cheratina, lascia quasi inalterata la birifrangenza della sostanza corticale. D'altra parte come si spiega che, pur essendo la cheratina un albuminoide dotato di grande resistenza ai reagenti chimici [1], la birifrangenza della sostanza corticale varia coll'imbibizione di questa con liquidi qualunque? e che la cuticola, che contiene anch'essa cheratina, non è birifrangente? Di più è da ricordare il fatto che se si dissocia un pelo o con H_2SO_4 o con azioni meccaniche, la birifrangenza scompare.

La seconda ipotesi è sostenuta da v. Ebner (loc. cit.), il quale ricondurrebbe la birifrangenza che si osserva in alcuni tessuti animali alle pressioni che si possono sviluppare in essi durante l'accrescimento, siano poi queste pressioni dovute alle parti elementari in accrescimento o (per esempio durante l'emergenza del pelo) addirittura all'azione di masse più voluminose di tessuto dominate da un accrescimento generale contro altre masse di tessuto con diversa direzione di accrescimento. Ora pressioni di questa natura sembrano poco d'accordo coi criterî oggi dominanti nell'istogenesi, e poi occorre ricordare che: 1°) la birifrangenza del pelo si mantiene inalterata anche in preparati vecchi di parecchie decine di anni; 2°) la birifrangenza specifica

[1] Oppenheimer, *Handbuch der Biochemie*, I, pag. 330.

non è massima vicino alla base del pelo. Potrebbe darsi che queste pressioni si sviluppassero anche durante il processo di cheratinizzazione, nel senso che questo cogliesse e fissasse i varî elementi in uno stato di contrazione, ma non si comprenderebbe perchè un pelo, dissociato per l'azione di un alcali o di un acido forte o per un'azione meccanica conveniente, che ha così perduto la sua birifrangenza, può riacquistarne una parte notevole quando venga riassestato mediante lavaggio in acqua ed essicamento prolungato.

Rimane da discutere la terza ipotesi. Il Wiener ha dimostrato che un corpo a struttura lamellare, risultante di strati alterni di spessori relativi δ_1 e δ_2 di due sostanze ad indici di rifrazione diversi n_1 ed n_2, deve comportarsi come una sostanza uniasse i cui indici di rifrazione principali sono dati da:

$$n_0^2 = \delta_1 n_1^2 + \delta_2 n_2^2 \qquad\qquad \frac{1}{n_s^2} = \frac{\delta_1}{n_1^2} + \frac{\delta_2}{n_2^2}$$

Sono note le esperienze di Braun il quale ha scoperto nel Tabaschir [1] un corpo isotropo dotato di birifrangenza causa la sua struttura lamellare. Ora la sostanza corticale del pelo è formata da elementi cellulari fusiformi molto allungati ed appiattiti; inoltre il protoplasma di queste cellule contiene delle fibrille che si prolungano da un elemento all'altro: negli interstizi che separano i varî elementi e tra le fibrille che li riuniscono vi è sempre dell'aria. Noi siamo dunque di fronte ad un mezzo a struttura molto irregolare, è vero, ma del tipo lamellare in cui le lamelle sono rappresentate dagli elementi appiattiti e allungati. Vediamo ora quali sono le caratteristiche della birifrangenza lamellare: α) la birifrangenza lamellare è indipendente dallo spessore del corpo esaminato; questo non si verifica, come vedemmo (3) pei peli, ma quella indipendenza non può sussistere che nel caso in cui le superficî di discontinuità siano disposte con assoluta regolarità, cosa che non avviene nei peli; β) variando la differenza fra gli indici di rifrazione delle lamelle componenti il corpo o variando lo spessore relativo di queste deve aversi una variazione nella birifrangenza Δ. Le esperienze riportate mostrano che variando la differenza fra gli indici di rifrazione delle lamelle (aria e cheratina) costituenti la sostanza corticale del pelo e cioè imbevendo questo di varî liquidi si ha una variazione in Δ; però non si scorge relazione fra la variazione di Δ e l'indice di rifrazione del liquido sostituitosi all'aria. Questo non dimostra che la birifrangenza lamellare sia da escludersi perchè, imbevendo il pelo di un certo liquido, bisognerebbe esser sicuri di non aver alterato per imbibizione, e l'indice di rifrazione delle lamelle solide cheratinose e gli spessori relativi delle lamelle; ora tutto l'insieme delle misure fatte mostra che questa ultima variazione sussiste e

[1] Ann. d. Phys. 17, pag. 364, an. 1905.

in grado notevole. Ciò che milita sopratutto a favore dell'ipotesi di una birifrangenza lamellare è il nesso stretto esistente fra il diametro del pelo e il valore della birifrangenza specifica Δ; non solo Δ è sempre maggiore per i peli di diametro minore, ma è altresì generale che tutte le cause le quali comunque tendono a diminuire il diametro del pelo producono un aumento nella Δ e viceversa. Ora la diminuzione del diametro è verosimilmente prodotta da una diminuzione della distanza separante le varie lamelle cheratinizzate, cioè da una diminuzione per es. di δ_1, e questo porta con sè un aumento della birifrangenza.

Unica obbiezione grave all'ipotesi di una birifrangenza lamellare è nel fatto che, secondo Wiener, l'indice n_0 di rifrazione del raggio ordinario è sempre maggiore dell'indice n_s di rifrazione del raggio straordinario quindi la birifrangenza dovrebbe essere *negativa*, mentre nella sostanza corticale del pelo è sempre *positiva*. Bisogna però notare che le formule del Wiener sono dedotte partendo da ipotesi che molto verosimilmente non si verificano nel caso di cui ci occupiamo e delle quali non si può prevedere l'influenza sul risultato.

Geologia. — *Sulla indipendenza delle acque sotterranee dell'Etna dalle precipitazioni atmosferiche* [1]. Nota di G. Ponte, presentata dal Corrispondente G. Di Stefano.

L'Etna per le sue importanti sorgenti d'acqua potabile e minerale, che ha alle sue falde, per la sua posizione e per la natura delle rocce di cui è formato, offre argomenti notevoli allo studio delle acque sotterranee.

È opinione di quanti sin oggi si sono occupati dell'idrologia dell'Etna, che le acque sotterranee del versante orientale del vulcano, sgorganti naturalmente o captate mediante cunicoli, derivino dalle pioggie o dalle nevi precipitate sulle sue falde.

Nè poteva prevalere altra idea quando l'antichissima teoria delle acque infiltranti sôrta ai tempi di Augusto dalla mente di Marcus Vitruvius Pollio, rievocata nel 1650 dal vasellaio Bernardo Palissy e poco dopo sostenuta dal fisico Mariotte non è stata ancora sradicata dalla mente della maggior parte degli idrologi, alcuni dei quali, anzi, hanno l'opinione, falsa tanto quanto essa è antica, che solo una terza parte dell'acqua precipitante sulla Terra in forma di pioggia, neve, brina e rugiada, penetri nel terreno, mentre il resto ritorni all'aria per effetto dell'evaporazione o raggiunga il mare o il lago per i torrenti.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia e Vulcanologia dell'Università di Catania.

Recenti ricerche [1] hanno dimostrato che dei 122500 chilometri cubici di acqua, che in media precipitano sulla superficie terrestre, non meno dei quattro quinti vengono restituiti all'aria dall'evaporazione.

Così il 20 % dell'acqua piovana penetrerebbe nel sottosuolo dei terreni permeabili ad alimentare le acque sotterranee se altri fattori importanti non concorressero a far variare da luogo a luogo il valore della evaporazione ed a sottrarre altra acqua al terreno.

Un terreno imboschito offre una maggiore superficie evaporante di un terreno ignudo, tanto che quando le piogge sono di breve durata non arrivano nemmeno ad inumidire il suolo; e si pensi ancora che le piante assorbono una grande quantità d'acqua dal terreno, che il Debauve, esprimendola in millimetri di pioggia, ha calcolato da mm. 3,4 a 7 al giorno per i prati e campi di trifoglio e da mm. 0,5 a 0,8 per i boschi di quercia, cioè da mm. 182 a mm. 2550 in un anno; come pure non si trascuri che una buona quantità di acqua serve alla ossidazione e alla idratazione di alcuni minerali del sottosuolo.

D'altro canto le misure pluviometriche fornite dalle stazioni meteorologiche di Catania, di Riposto e dell'Osservatorio Etneo, che limitano il grande quadrante sud-orientale dell'Etna, non possono dare che dei dati approssimati sulla quantità media delle precipitazioni atmosferiche annuali. Questi dati potrebbero avere maggiore valore nella ricerca della origine delle acque sotterranee di questo versante del vulcano, solo quando la quantità di pioggia caduta fosse riferita non solo allo stato dell'atmosfera, ma anche a quello del suolo prima e dopo le precipitazioni. Difatti un vento forte agevola l'evaporazione del terreno bagnato e la pioggia che ne segue deve bastare prima ad inumidire il suolo per poter poi penetrare fino al livello delle acque sotterranee.

Le pioggie sull'Etna sono generalmente di breve durata e spesso seguìte dal vento asciutto di occidente; quindi la quantità d'acqua che precipita sul versante orientale del vulcano, anche quando risultasse da numerose ed esatte misure pluviometriche, non potrebbe da sola servire come misura dell'acqua che penetra nel sottosuolo.

Neppure il dissolversi della neve ammassatasi durante l'inverno sull'Etna può influire sul regime delle acque sotterranee, poichè l'evaporazione sulla parte elevata della montagna è maggiore di quanto in riva al mare, sia per la minore pressione atmosferica che regna lassù, quanto per il vento asciutto di occidente, che prevalentemente vi spira, e per il calore radiante dei raggi solari, che arrivano più intensi attraverso l'atmosfera limpida di quelle altezze.

[1] K. Keilhach, *Lehrbuch der Grundwasser und Quellenkunde*. Berlin, 1912, pp. 88-90.

Ancora non si hanno delle misure esatte della quantità di neve che si ammassa sull'Etna e mancano completamente quelle della quantità che di essa se ne evapora. Tali misure non possono riuscire esatte per la grande variabilità che si ha nella distribuzione della neve sulla montagna ove i venti ne determinano una continua asportazione dai punti più battuti ai più riparati.

Da queste considerazioni si dedurrebbe che fin quando non si avranno delle misure dirette della quantità d'acqua che si crede possa penetrare nel sottosuolo dell'Etna, non si saprà se quella considerevole che sgorga sul versante orientale del vulcano derivi dalla infiltrazione delle precipitazioni atmosferiche o da altre cause. Se non che una osservazione semplice, ma molto decisiva, viene inaspettatamente a portare gran luce su questo interessante problema.

La grande massa di cenere che venne emessa dal cratere centrale dell'Etna durante l'eruzione del settembre 1911 fu in massima parte riversata sul versante sud-orientale del vulcano ed in tale quantità da formare presso il litorale, nei dintorni di Aci Reale, uno strato di circa un centimetro e sulla parte elevata del monte, sul Piano del Lago, uno strato di circa 20 centimetri. In media su tutto questo versante dell'Etna si può calcolare sia caduta tanta cenere da poter formare uno strato uniforme di 5 cm. di potenza. Sopravvenuta la stagione piovosa, le acque torrentizie, che impetuose scendono dalle falde del vulcano verso il mare, lasciarono sul loro corso delle abbondanti efflorescenze saline, le quali son ricomparse sui letti dei torrenti durante tutto l'inverno. Quindi non vi era dubbio che una quantità considerevole di sali solubili doveva contenere la cenere vulcanica del 1911 e difatti dalle ricerche fatte [1] è risultato che essa conteneva il 2,4 °/₀ di solfato di calcio ed il 0,3 °/₀ di cloruro sodico.

Come mostrarono le efflorescenze saline, le acque piovane cadendo sulla cenere disciolsero i sali solubili in essa contenuti; il cloruro di sodio fu certamente il primo ad essere completamente disciolto, mentre il solfato di calcio la cui solubilità è nei rapporti di:

1	p.	in 525	p.	d'acqua	a	0°
1	»	» 515	»	»	»	5°
1	»	» 488	»	»	»	18°

ha impiegato maggior tempo.

Se si tiene presente che in uno strato di cenere di un metro quadrato alto 5 cm. sarebbero occorsi litri 865 d'acqua a 5° [2] per disciogliere tutto il $CaSO_4$ contenuto, si riconosce che le acque piovane di un anno non pote-

[1] G. Ponte, *Sulla cenere vulcanica della eruzione etnea del 1911*. Rendiconti Accad. dei Lincei, Roma, agosto 1912.

[2] 50 litri di cenere pesano circa 70 Kg. e contengono gr. 1680 di $Ca\,SO_4$.

vano bastare ad eliminare tutti i sali contenuti nella cenere e quindi queste acque se avessero alimentato le sorgenti sarebbero arrivate ai fontanili per più anni fortemente selenitose e non più adatte alla alimentazione idrica dei centri abitati di tutto il versante sud-orientale dell'Etna compresa la città di Catania.

Dalle ripetute analisi fatte delle acque di Casalotto, che alimentano anche la città di Catania, e che sgorgano presso Aci Catena ed alla Reitana sono risultate lievissime ed insignificanti oscillazioni nella percentuale dei sali solubili rispetto all'analisi fatta nel 1910 [1], la quale diede gr. 3,27 di SO_3 e gr. 5,36 di Cl in 100 litri d'acqua.

Se dunque le analisi di queste acque dimostrano che non vi è stato alcun aumento nella percentuale di anidride solforica, deve ritenersi come fatto irrefragabile che *le acque piovane precipitate sul versante sud-orientale dell'Etna dal settembre 1911 al febbraio 1913 non hanno alimentato in nessun modo le acque sotterranee.*

Poichè le acque sotterranee tengono in soluzione gli elementi mineralizzanti forniti dalle rocce che esse attraversano non è difficile conoscerne il loro corso. Però le conoscenze geologiche che si hanno dei terreni sui quali poggia l'Etna con i pozzi e cunicoli scavati sul suo versante orientale, specialmente per opera del Marchese di Casalotto, permettono di dare un' idea abbastanza chiara sul percorso delle acque che fluiscono nel sottosuolo del vulcano.

Procedendo dalla bocca verso il fondo dei pozzi s' incontrano delle colate di lava di mediocre potenza da 3 a 6 m. intramezzati da materiali sciolti, che altro non sono se non la crosta frammentaria caratteristica di ogni colata dell'Etna. La massa compatta delle colate è articolata da numerosi clivaggi verticali, alcuni riempiti e cementati da minuti detriti. Dopo circa 6 colate di lava che in tal modo si alternano si arriva, dopo 80 metri circa, al fondo dei pozzi; ivi si rinvengono dei banchi di tufo e di conglomerati vulcanici che fanno da letto e da tetto ad altre colate. Fra questi tufi si rinviene l'acqua sotterranea che circolando fra le anfrattuosità delle colate sgorga qua e là in magnifiche polle.

Il fondo di questi pozzi deve essere molto vicino alle alluvioni quaternarie ed ai depositi pleistocenici, che fanno da letto alla compagine di colate e di banchi di tufo quaquaversali del vulcano, e che compariscono presso Nizzeti, Catira, S. Paolo, Cifali, Motta S. Anastasia e Paternò in forma di una lunga terrazza sollevata circa 350 m. sul livello del mare.

Tali depositi pleistocenici, che restano nascosti sotto la coltre delle lave e dei tufi, nel rimanente versante orientale ricompariscono verso nord-est a

[1] G. Grassi, D. Quattrocchi e S. Bocciolone, *Analisi chimica dell'acqua di Casalotto.* Atti Accad. Gioenia di Catania, serie 5ª, vol. IV, 1910.

circa 800 m. sul livello del mare presso Piedimonte Etneo. I conglomerati alluvionali che coprono questi terreni contengono ciottoli delle roccie cristalline antiche e dei calcari mesozoici dei monti Peloritani e marne ed arenarie terziarie dei monti di Troina e Cesarò. Ciò dimostra che quando il mare, per il continuo sollevamento della costa si ritirava, lasciando allo scoperto i depositi pleistocenici, su questi dilagavano i torrenti che scendevano dai monti Peloritani e dalle Caronie dirigendosi verso sud. I conglomerati delle Terre Forti ad ovest di Catania offrono il più bello esempio di tali depositi alluvionali.

Nel mentre che tali mutamenti avvenivano nei tempi quaternarî, sorgeva l'Etna attraverso i terreni pleistocenici e difatti gli strati superiori dei depositi alluvionali contengono pure ciottoli e detriti basaltici, e gli strati inferiori un deposito di tripoli e molti avanzi fossili di vegetali terrestri.

I cunicoli delle acque di Casalotto attraversano taluni di questi conglomerati a ciottoli vulcanici e tufi con impronte di foglie di alloro e di mirto, identici a quelli della Licatia e del Fasano presso Catania.

In seguito la crescente massa del vulcano determinò uno spostamento in senso inverso dei depositi pleistocenici pendenti verso est, e le acque fluviali che scendevano per l'immensa valle preetnea, furono respinti verso gli attuali corsi del Simeto e dell'Alcantara, mentre le altre acque sotterranee, che circolano nella massa del vulcano, scendono fino alle argille pleistoceniche, cioè fino al letto su cui giacciono i tufi e le colate.

Se fossero tentati dei pozzi ancora più profondi di quelli sin oggi praticati nel versante di Aci, forse, si arriverebbe a toccare il letto impermeabile delle argille pleistoceniche ove, certo, dovrà trovarsi una massa d'acqua maggiore di quella sin ora captata, forse quella che scende alle ricche sorgenti che sgorgano tre chilometri più sotto nella riviera di Aci.

Il De Lorenzo oltre a sostenere [1] che tutte le acque che scaturiscono ai piedi dell'Etna derivino dalle precipitazioni atmosferiche, crede ancora che l'acqua infiltrante possa penetrare fino al focolare vulcanico ed eccitarne le eruzioni [2]. Lo Stella Starrabba, poi, mettendo in rapporto i dati pluviometrici con le manifestazioni vulcaniche, ha sostenuto l'ipotesi del De Lorenzo [3].

Prescindendo dal fatto che, forse, l'acqua sotterranea non ha alcuna influenza diretta sul vulcanismo [4] e che le fumarole di vapor d'acqua sono

[1] G. De Lorenzo, *L'Etna*. Bergamo 1907.

[2] Id., *Sulla probabile causa dell'attuale attività del Vesuvio e l'influenza dell'acqua atmosferica sull'attività del Vesuvio*. Rend. Accad. Scienze fis. e mat. di Napoli, serie 3ª, vol. VI, 1900; Id. *La pioggia e il Vesuvio* (nota 2ª); Ibid., vol. VII, 1901.

[3] F. Stella Starrabba, *Sul rapporto esistente fra le precipitazioni atmosferiche annuali e l'attività dei vulcani Vesuvio ed Etna*. Rend. R. Accad. di Scienze Fis. e Mat. fasc. 5 e 6, 1911.

[4] A. Brun, *Recherches sur l-exhalaison volcanique*. Paris, 1911.

nei vulcani degli epifenomeni, non si sa comprendere come questa enorme massa d'acqua esalante dal vulcano possa provenire dalle acque piovane quando queste già non arrivano ad alimentare le acque sorgive.

Pertanto escluso che le acque sotterranee del versante sud-orientale dell'Etna provengano dall'infiltrazione delle acque piovane resta a cercare come e donde esse traggano origine; ma tale importante argomento sarà oggetto di altra Nota.

Chimica. — *Idrogenazione dell'acido santoninico* [1]. Nota di Guido Cusmano, presentata dal Socio A. Angeli.

Nel volume *396* dei *Liebig's Annalen*, testè comparso, è annunciata la pubblicazione di un lavoro dei sigg. Wienhaus e von Oettingen sopra l'idrogenazione della santonina. Poichè già da qualche tempo io ho raccolto alcuni fatti sullo stesso argomento, mi affretto a renderli noti sommariamente, desiderando proseguirne lo studio.

Parecchi anni addietro si è provata la riduzione della santonina, ma operando sempre in presenza di acidi, si pervenne al santonone e a prodotti di riduzione della desmotroposantonina. Questa, secondo nuove idee, avrebbe una costituzione differente da quello della sostanza madre. Per cui, allo scopo di ottenere derivati immediati della santonina, ho sottoposto il santoninato di sodio in soluzione acquosa (quindi in un ambiente appena alcalino) alla riduzione con idrogeno in presenza di nero di platino. Ho constatato che, se si impiega una molecola d'idrogeno per una di acido santoninico, una parte di questo addiziona quattro atomi di idrogeno mentre una parte rimane ancora inalterata. Se si impiega un eccesso d'idrogeno, sparisce l'acido santoninico e si forma il prodotto di riduzione suddetto. In questo, l'idrogeno si è legato tutto al carbonio, poichè si può provare la presenza dei gruppi ossigenati originarî.

Dalle esperienze di Vavon, il quale ha largamente usato il metodo di riduzione indicato, e da quelle di altri autori risulta che l'addizione dell'idrogeno procede con differente velocità secondo la specie dei doppi legami. Per esempio, nel limonene [2] prima si colma il doppio legame estraciclico, poi, molto più lentamente, quello ciclico; anche nel carvone [3] prima si satura il doppio legame estraciclico, poi quello ciclico, infine quello carbonilico. Willstätter e King [4] hanno osservato che la velocità di riduzione della

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale del R. Istituto di Studî superiori in Firenze.

[2] Compt. rend. *152*, 1675 [1911].

[3] Ibid. *153* pag. 68 [1911].

[4] Berichte, *46*, 527 [1913].

diidronaftalina e dello stirolo diminuisce man mano che procede l'assorbimento dell'idrogeno.

In tali casi, cioè, si separano agevolmente i termini corrispondenti ad ogni addizionione di due at. d'idrogeno. Per l'acido santoninico si passa al secondo termine dell'idrogenazione, prima che l'acido stesso siasi interamente trasformato nel primo termine.

L'idrogenazione mette in evidenza nell'acido santoninico quattro affinità di carbonio, mentre nelle molte reazioni di quel composto (ove si accettuino un'addizione instabile di acido cloridrico e la trasformazione in desmotroposantonina) se ne rivelano solamente due.

Prima di chiarire questi fatti non si potrà stabilire in quale relazione stia la costituzione del prodotto di riduzione con quella dell'acido santoninico.

Idrogenazione dell'acido santoninico. Prima esperienza. — Ho usato santoninato di sodio $C_{15}H_{19}O_4Na + 3\,{}^1/_2\,H_2O$ purificato per cristallizzazione dall'acqua. Gr. 15 di esso si sciolgono in cc. 50 di acqua in una bottiglia di circa mezzo litro, si aggiungono gr. 0,5 di nero di platino e fatto il vuoto nel recipiente, si mette in comunicazione con una campana graduata contenente idrogeno. Si agita la soluzione sino a che siano assorbiti cc. 1010 (a 15° e press. normale) di idrogeno, cioè una molecola. Si filtra e si tratta con un leggero eccesso di acido solforico diluito. Precipita una sostanza oleosa, che, però, a poco a poco diviene cristallina. Si scioglie nell'alcool a caldo e si raccolgono volta a volta i depositi cristallini che si formano. Essi mostrano punti di fusione poco netti, da 140° a 150°. Con nuove cristallizzazioni tali punti salgono fra 160° e 170°. Tutte queste frazioni hanno aspetto e comportamento simile a quello della santonina; anzi, quelle a p. di f. più alto ne posseggono la composizione. Solamente, sciolte in potassa alcoolica, invece della caratteristica colorazione rosso carminio, danno una fluorescenza giallo-verde. Però, come si vedrà, sono costituite da santonina appena impura.

Le frazioni più solubili e a più basso punto di fusione, disciolte nell'acqua all'ebollizione, dànno ancora santonina impura, e poi, grandi cristalli prismatici incolori, che fondono a 190° circa, con decomposizione, del prodotto di riduzione. Disseccati a 100° sino a peso costante dettero all'analisi:

gr. 0,2407 : CO_2 gr. 0,5918; H_2O gr. 0,1929.

	Trovato %	Calcolato per $C_{15}H_{24}O_4$
C	67,05	67,12
H	8,89	9,03

Si è anche separata, in piccola quantità, una sostanza in prismi aciculari fus. circa a 99°, insolubile a freddo nei carbonati, che non ingiallisce alla luce e che con potassa alcoolica dà una fluorescenza verde.

Per controllare i risultati del frazionamento sopra accennato, ho sciolto le singole porzioni in alcool, ho aggiunto un miscuglio di cloridrato di idros-

silammina e carbonato di sodio, riscaldando alla ebollizione per qualche minuto. In tal modo, da tutte le frazioni ho ottenuto in quantità variabili alcune ossime e santonina. Questa, sciolta in potassa alcoolica presentava il colore caratteristico senza fluorescenza.

Da una delle ossime, in aghi splendenti fusibili a 235° circa, per idrolisi con acido solforico normale, si ottiene la sopradetta sostanza con p. f. 99°, la cui soluzione in potassa dà la fluorescenza verde.

2ª Esperienza. — Si tiene, nelle condizioni indicate, la soluzione di santoninato di sodio in contatto con l'idrogeno sino a che questo non sia più assorbito. Se la soluzione è alquanto concentrata, dopo un certo tempo si rappiglia in una massa cristallina e allora conviene aggiungere acqua per potere continuare ad agitare.

Il prodotto della reazione si precipita dalle soluzioni del suo sale sodico, aggiungendo a poco a poco acido solforico diluito; così si separa in foglioline lucenti, bianche. Il rendimento è quasi teorico; concentrando le acque madri acide si separa una piccola quantità d'un olio incoloro. Il prodotto, a differenza della santonina, è assai solubile in etere o in alcool freddi e si discioglie abbastanza in acqua bollente. Fatto cristallizzare lentamente forma grandi cristalli incolori, prismatici; per brusco raffreddamento delle soluzioni acquose sature si deposita in foglioline. Grezzo fonde verso 178°, ricristallizzato, verso 190° con decomposizione. Disseccato su acido solforico perde notevolmente di peso e raggiunge il peso costante solo dopo essiccamento a 100°.

Analisi: gr. 0,2107 : CO_2 gr. 0,5184, H_2O gr. 0,1717.

	Trovato %	Calcolato per $C_{15}H_{24}O_4$
C	67,10	67,12
H	9,02	9,03

Il composto, che chiamerò *acido tetra idrosantoninico*, per riguardo alla sua origine, è identico con quello ottenuto nella prima esperienza. Si scioglie a freddo nei carbonati; con potassa alcoolica non dà colorazione; non possiede il sapore amaro della santonina. Per azione degli acidi perde acqua.

L'acido tetraidrosantoninico si scioglie facilmente in acido cloridrico concentrato. La soluzione si colora in bruno verdastro; lasciata in vaso aperto, assorbendo acqua, deposita grossi cristalli prismatici colorati in verdognolo. Questi cristallizzati da alcool acquoso o da molt'acqua si possono avere incolori e trasparenti e con p. f. a 88°. Il composto non si scioglie a freddo nei carbonati. Dalla sua soluzione alcalina ottenuta a caldo, acidificata si separa un acido in cristalli laminari splendenti, i quali poco dopo raccolti fondono a circa 130°, ma dopo qualche tempo d'esposizione all'aria acqui-

stano il p. f. dell'acido tetraidrosantoninico. Il medesimo composto a p. f. 88° cristallizza dalla benzina di petrolio in lamine o in prismi che fondono a 102° e che dopo ebollizione con potassa si trasformano nell'acido tetraidrosantoninico. La trasformazione nel composto a p. di f. 102° si può anche avere, facendo bollire l'acido tetraidrosantoninico con soluzione normale di acido solforico; dapprima si ha un olio il quale, poi, lentamente cristallizza.

Riscaldando l'acido tetraidrosantoninico in soluzione alcoolica in presenza della quantità equimolecolare di cloridrato d'idrossilammina e di $^1/_2$ mol. di carbonato sodico. dopo qualche minuto si forma un composto il quale cristallizza bene dall'alcool, in cui non è molto solubile, in prismetti incolori, che fondono decomponendosi vivamente a 222°.

Si scioglie a freddo in carbonato di sodio; bollito con acido solforico diluito separa idrossilammina e un olio, il quale lentamente cristallizza in bei prismi fondenti a 102°. Questi mescolati con la sostanza ottenuta per azione degli acidi sull'acido tetraidrosantoninico non ne abbassano il p. f., e dopo soluzione negli alcali, forniscono di nuovo l'acido santoninico idrogenato.

L'ossima suddetta, sciolta in acido acetico forma con acido nitroso un composto fondente a 130°, cristallino che colora in azzurro la soluzione solforica di difenilammina.

Per azione dell'acido solforico concentrato l'ossima stessa si trasforma in una sostanza, la quale cristallizza dall'alcool in tavolette rettangolari trasparenti, che fondono poco nettamente a 235°. La nuova sostanza non si scioglie più a freddo in carbonato di sodio e riduce il liquido di Fehling, dopo idrolisi con gli acidi.

Le due ossime, cui qui si accenna, si trovano anche trattando con idrossilammina il prodotto grezzo dell'idrogenazione, secondo la prima esperienza. Insieme con esse si nota anche una terza ossima in minuti aghi bianchi, che fonde, decomponendosi a 240° solubile in carbonato sodico a freddo. A questa corrisponde un composto che, precipitato con acido solforico dalle soluzioni alcaline, cristallizza in lamine a forma d'esagono regolare e con p. f. poco netto a 160-162°.

Chimica. — *Sui sali complessi citrofosfatici*. Nota di A. Quartaroli, presentata dal Socio R. Nasini.

Da una serie di ricerche eseguite sulle soluzioni citrofosfatiche [1], il dott. Pratolongo ha tratto varie conclusioni nelle quali nega ogni consistenza ai « tentativi » miei e di varî autori, per dimostrare l'esistenza, in dette soluzioni, di ioni complessi. Se il Pratolongo non fosse stato preoccupato dall'idea di voler sostenere ad ogni costo una tesi da lui espressa la prima volta come conseguenza di un errore materiale [2], non avrebbe certo fatto seguire alle sue recenti esperienze, che pure presentano per sè stesse un certo interesse, delle considerazioni destituite di qualsiasi fondamento.

Detto A. vuole ad ogni costo negare in qualunque caso l'esistenza di ioni complessi nelle soluzioni citrofosfatiche. Il fatto che in soluzione alcalina possono coesistere calcio (o bario) e acido fosforico a concentrazioni notevoli senza che intervenga precipitazione alcuna, a meno di voler negare le più elementari applicazioni chimiche della teoria elettrolitica, dimostra che il calcio, o il residuo fosforico o ambedue entrano a far parte di un ione complesso. Che il calcio possa entrare nell'anione citrico è ormai più che sufficientemente dimostrato; difatti, a tacere di altre esperienze, il Rindell [3] ha trovato che soluzioni di carbonato di calcio in citrato ammonico mostrano un abbassamento del punto di congelamento inferiore al prevedibile, che in dette soluzioni per elettrolisi aumenta la concentrazione del calcio nella regione anodica, che l'ossalato ammonico precipita incompletamente il calcio; ciò che evidentemente non spiegasi che colla formazione di ioni complessi.

Ora le soluzioni di fosfato di calcio (o di bario) in citrato ammonico presentano, anche più nettamente, gli stessi fenomeni: precipitazione incompleta del calcio coll'ossalato; abbassamento del punto di congelamento in qualche caso anche più piccolo di quello della soluzione col solo citrato ammonico, come ha trovato lo stesso Pratolongo. Credo non si possa trovare un caso più tipico di formazione di complesso e se l'A. per sue idee particolari crede che le ricerche crioscopiche non consentano neppure una così ovvia deduzione, non si comprende davvero perchè egli le abbia eseguite.

Quanto poi alla mia Nota [4] contro la quale specialmente si pronuncia l'A. in poche righe che sembrano altrettanti assiomi, se non per l'evidenza, per la mancanza di qualsiasi dimostrazione, mettendola in un fascio insieme ai lavori di Herzfeld e Feuerlein (1881) e di Barillé coi quali non ha nulla

[1] Rendiconti R. Accademia dei Lincei *20*, 1812 (1911); *22*, 86, 387 (1913).
[2] A. Quartaroli. Id. *21* 130 (1912).
[3] Zeit. f. phys. Chemie *70* (pag. 452), 1909.
[4] Staz. Sper. Agrarie *43*, 545 (1910).

a che fare, detta Nota mirava a discutere la seconda parte del quesito. oltre che il calcio (o il bario) entra nel complesso citrico anche l'anione fosforico? Dalle mie esperienze risultò che da soluzioni di fosfato di bario in citrato ammonico precipita incompletamente o non precipita affatto, per l'aggiunta di miscela magnesiaca, il fostato ammonico magnesiaco, se si aggiunge del cloruro di bario in quantità sufficiente. Lo stesso fenomeno ho avuto occasione di constatare recentemente con cloruro di ferro e di alluminio, anche aggiunti in quantità abbastanza piccola, come esporrò a suo tempo. Infondate poi sono le considerazioni sull'influenza della quantità dei reattivi, ecc. essendo state le esperienze fatte nelle stesse condizioni sotto questo riguardo e ripetute più volte. L'A. parla anche di fenomeni di soprasaturazione e con questo non dice nulla di nuovo avendone io stesso parlato lungamente. Ma che cosa prova l'esistenza di questi fenomeni di soprasaturazione (che non si verificano in assenza di citrati) se non che il prodotto della concentrazione degli ioni PO_4 è tanto debole che anche con eccesso di ioni Mg e NH_4 è a mala pena sorpassato il prodotto di solubilità del fosfato ammonico magnesiaco?

Ma il più strano è che l'A., sorvolando sul comportamento chimico e sulle costanti crioscopiche delle soluzioni, dopo aver tratto dai suoi lavori solo delle negazioni e avermi rinviato per la spiegazione del fenomeno che era il nucleo della ricerca, alle esperienze di Zulkowsky e Cedivoda che nulla hanno a che fare col punto più essenziale dell'argomento, fonda il suo giudizio finale specialmente sui lavori ultimi da lui eseguiti, sul sistema quaternario acido citrico, acido fosforico, idrato sodico ed acqua. E chi ha mai affermato che i metalli alcalini formano complessi col citrato ammonico? E come può estendere l'A. ai metalli alcalino-terrosi ciò che egli ha trovato per gli alcalini? Essendo ormai fuori discussione il fatto che il bario (e aggiungerò il ferro e l'alluminio) entrano nel complesso citrico e che la concentrazione di PO_4 varia a seconda della quantità e qualità di detti metalli è evidente che è il metallo stesso che, direttamente o no, lega più o meno l'anione fosforico al citrico fino a impedirne la precipitazione con Mg e NH_4. A che servono perciò le esperiente eseguite con idrato sodico?

Mi sembra perciò che i fatti esposti siano sufficientemente chiari dal dispensarmi ormai, qualunque cosa piaccia all'A. di replicare, di polemizzare ulteriormente sulla formazione o meno di ioni complessi, tanto più che l'A., sono dispiacente di doverlo affermare, mostrerebbe nel modo più evidente di non avere un'idea chiara sopra il significato di ione complesso. Infatti a parte l'interpretazione inusitata delle sue esperienze crioscopiche egli continua, ad onta di un mio precedente richiamo. a parlare dell'ipotesi (della quale io sarei il sostenitore e continuatore) di Herzfeld e Feuerlein (vedasi pag. 389 loc. cit.) sulla *formazione di ioni complessi citrofosfatici emessa nel 1881*, cioè sei anni prima della geniale teoria di Arrhenius!!

Chimica fisica. — *Ancora su una formula per l'indice di rifrazione dei miscugli binariii. — Risposta a una critica del sig. A. Mazzucchelli.* Nota di F. Schwers, presentata dal Socio R. Nasini.

L'argomento principale — il nodo della quistione — mi pare esaurito colla Nota precedente [1]; ma poichè il mio contradittore è tornato un'altra volta su argomenti già discussi, mi trovo nella necessità di ripetere e con altre parole ciò che ho già detto: ne domando scusa al lettore.

Per quanto concerne l'influenza della compressione dei liquidi puri, ho mostrato che, con le formule $\frac{d_1 - d}{d_1} = A \frac{n_1 - n}{n_1}$ (d e n essendo la densità e l'indice alla pressione atmosferica, d_1 e n_1 i valori corrispondenti ad una pressione più elevata), si ottengono per A valori caratteristici per ciascuna sostanza. Trascrivendo la formula [2] e sostituendo la considerazione del volume a quella della densità, il mio contradittore ha ancora commesso lo stesso errore dell'altra volta, dimenticando il segno 1 all'n del denominatore nel membro di destra. Si deve infatti avere

$$\frac{v - v_1}{v} = A \frac{n_1 - n}{n_1}$$

oppure

$$\frac{v_1 - v}{v_1} = A \frac{n - n_1}{n},$$

(1) V. questi Rendiconti pag. 447.

(2) Non essendo state da me corrette le bozze di stampa, parecchie formule nella mia risposta contengono errori. Ecco l'errata corrige:

pag. 513, linea 1, leggere: $n_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{n_1} + \frac{p_2}{n_2}}$

» » » 28 » $\frac{d_1 - d}{d_1} = A \frac{n_1 - n}{n_1}$

» » » 31 » $\frac{v - v_1}{v} = A \frac{n_1 - n}{n_1}$

» 514 » 2 » $\frac{v_1 - v}{v_1} = A \frac{n - n_1}{n}$

» 515 » 13 » $n - 1$.

ma in nessun caso

$$\frac{v - v_1}{v} = A \frac{n_1 - n}{n},$$

giacchè in questa ultima formula, si esprimono i cambiamenti di densità (o di volume) in percentuali della densità (o del volume) prima della compressione $\left(1 - \frac{v_1}{v} \text{ ossia } 1 - \frac{d}{d_1}\right)$, e i cambiamenti d'indice in percentuali dell'indice dopo compressione $\left(\frac{n_1}{n} - 1\right)$ invece di farlo anche qui prima della compressione $\left(1 - \frac{n}{n_1}\right)$. L'errore può essere trascurabile quando i cambiamenti da valutare sono piccoli, come nei casi esaminati; ma è nondimeno un errore. Che questo non accada nella mia formula risulta abbastanza chiaramente dal mio lavoro, che consiglierò ancora una volta al sig. Mazzucchelli di rileggere con attenzione; dovrebbe far lo stesso coi lavori di Roentgen e Zehnder, e così non ripeterebbe più l'affermazione che io abbia fatto una confusione fra volume e densità. Eppure sì, c'è un caso nel quale ho impiegato indifferentemente le parole volume e densità, perchè avevo il diritto di far questa « confusione »: è quando si tratta di esprimere i cambiamenti (positivi o negativi) avvenuti dopo mescolanza o dopo pressione. Visto che questa distinzione pare sia sfuggita al sig. Mazzucchelli, forse capirà meglio il semplice ragionamento seguente: per trovare i cambiamenti nelle percentuali dopo la mescolanza si sottrae dall'unità il rapporto $\frac{d_v}{d}$, ossia il rapporto rovesciato $\frac{v}{v_v}$, e si trova naturalmente un valore *identico* per le percentuali. In tal caso, mi pare sia indifferente il dire « percentuali del volume » o « percentuali della densità ». Per ciò che riguarda la quistione di denominazione, non potrò mai rassegnarmi ad adoperare la parola « dilatazione » quando si osserva che dopo mescolanza di due liquidi la densità è divenuta più grande (ossia il volume più piccolo); e avevo detto finora che in tal caso si ha una « contrazione » (della densità o del volume, poco importa), senza immaginarmi che potesse sorgere un dubbio riguardo al significato di questa parola, che è sempre stata di uso corrente e della quale il senso fisico risulta senz'altro dalle tabelle numeriche. Vedo che ho avuto torto di credere questo, e da oggi prendo la decisione di non parlar più che di « cambiamenti » della densità e dell'indice di rifrazione, chiamandoli « positivi » quando i valori osservati sono più grandi dei calcolati e « negativi » nel caso inverso. Non è altro che un piccolo mutamento di terminologia che non influisce, nè sui risultati, nè sul modo di rappresentarli.

Nella sua prima Nota critica, il sig. Mazzucchelli parlava della formula di Schrauf [1] « cui si può dare la forma $\frac{D - D_0}{D} = \frac{N - N_0}{N - 1}$ » (pag. 756, lin. 14-15) ed io avevo dichiarato che non potevo capire questa trasformazione. Ora ho imparato dalla sua seconda critica che questa espressione è una combinazione di due formule (ciò che è molto differente), tra la così detta di Schrauf e quella di Mazzucchelli per n_v (o N_0). Quest'ultima è, come ho mostrato, l'indice *teorico* espresso in $\frac{p_1 n_1}{d_1}$ °/₀ e $\frac{p_2 n_2}{d_2}$ °/₀. La formula di Schrauf — o meglio, l'applicazione ai miscugli fatta da varii autori, come per esempio Pulfrich, della formula di Biot-Arago — è

$$\frac{N - 1}{D}(p_1 + p_2) = \frac{N_1 - 1}{D_1} p_1 + \frac{N_2 - 1}{D_2} p_2 ,$$

N e D rappresentando ora la densità e l'indice *osservati*: però questa formula implica « a priori » che i cambiamenti di N e di D in seguito alla mescolanza siano trascurabili o che siano tali da compensarsi nell'espressione $\frac{N - 1}{D}$. Che tanto l'una quanto l'altra di queste ipotesi siano inesatte, risulta abbastanza chiaramente dal mio studio in discussione. Ora, trasformando, secondo le indicazioni del Mazzucchelli, nella sua formula per N_0 i valori N_0, N_1 e N_2 nei valori $N_0 - 1$, $N_1 - 1$ e $N_2 - 1$, si ottiene effettivamente il membro di destra eguale a quello della formula di Schrauf. Ma sarebbe puerile il porre ora l'uguaglianza tra i due membri di sinistra: la sola cosa che si può dedurre è che la formula di Schrauf è inesatta, o diciamo meglio, solamente approssimativa, e che sarebbe buona solamente in due casi, come ho già detto ripetutamente, cioè: 1) quando il miscuglio non cambia nè di densità, nè d'indice; 2) quando le variazioni di D e di N — 1 si equivalgono. Lo scopo principale del mio studio essendo precisamente stato di mostrare che ciò non avviene mai, è veramente incredibile che il mio contradittore non se ne sia accorto.

Passando ad un altro punto, mi domando invano quale possa essere l'intenzione del Mazzucchelli quando ricerca che cosa divengono le mie formule per d_v e per n_v se la quantità di una delle sostanze diviene piccolissima, poichè queste relazioni sono per la loro natura indipendenti delle proporzioni di p_1 e p_2, come del resto il valore A che se ne deduce. Ma se il senso fisico mi sfugge, sono disposto a discutere il punto di vista ma-

[1] È stato il sig. Mazzucchelli stesso — e non io — che ha erroneamente chiamato così la formula di cui si tratta, e non avevo creduto opportuno di rilevare tal piccolo sbaglio. Ma il rimprovero essendo ora rivolto a me (2ª critica, pag. 703), domanderò al mio contradittore di rileggere con più attenzione ciò che ne ho detto (J. chim. phys., 1910, pag. 636 (lin. 25) e Mém. Acad. Roy. Belgique, 1911, pag. 9, lin. 26).

tematico. Mazzucchelli abbandona ora la sua ipotesi d'una sostanza di « peso nullo, e di volume diverso da zero », alla quale non avrei mai potuto accomodarmi e mi consiglia ora di sostituire a p_2 un piccolissimo valore ε, e pretende che bisogna « eseguire gli sviluppi opportuni, e eliminare tutte le grandezze che hanno per fattore ε » per rendersi conto che « d è variato, mentre n è rimasto lo stesso ». Ora, senza ricorrere a qualsiasi dimostrazione matematica, basta riguardare le due formule di cui si tratta, cioè:

$$d_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2}} \quad \text{e} \quad n_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{n_1} + \frac{p_2}{n_2}}$$

per capire che, quale si sia il valore che si dà a p_2 tra zero e l'infinito, il valore finale di d_v e quello di n_v dovranno per forza avere una completa similitudine: con una sola ipotesi sulla grandezza di p_2 nelle due formule, è assolutamente impossibile trovare $d_v \gtreqless d_1$ (o $d_v \gtreqless d_1 + d_2$), mentre $n_v = n_1$ (ossia $n_v = n_1 + n_2$). Per quanto modeste, le formule matematiche del Mazzucchelli non sono nemmeno giuste. Questo punto è molto importante, poichè il mio contraddittore s'appoggia su questo ragionamento falso per difendere la sua tesi di compensazione algebrica; per dir meglio, il Mazzucchelli accenna solamente alla *possibilità* d'una spiegazione su tale base, poichè non mi è chiaro come questa spiegazione « potrebbe senza difficoltà estendersi alle variazioni che subisce A col variare del peso molecolare nei miscugli di alcooli o di acidi alifatici con acqua, variazioni che stanno semplicemente in relazione cogli aumenti dell'indice di rifrazione di quelle sostanze organiche ».

Concludendo, il Mazzucchelli, pur riconoscendo il valore « empirico » delle regolarità da me trovate, si lagna della mancanza d'una teoria generale. Ho a suo tempo posto in rilievo anch'io l'impossibilità di spiegare colle teorie correnti le nuove conclusioni che si deducono dalle mie esperienze; ma ho anche accennato a varie riprese alle basi d'una teoria includente i nuovi fatti osservati. L'argomento richiede però ancora molti studî sperimentali, e sempre si osservano fenomeni inaspettati, cosicchè al mio parere una teoria completa mancherebbe per ora di base sufficiente. Ma forse qualcun'altro potrà ideare tale teoria basandosi su quanto è già noto; e mi piacerebbe vedere il mio contraddittore raggiungere tale scopo. Ma prima di tutto — ed è questa l'idea primordiale di questa risposta — bisognava essere d'accordo sulle formule impiegate e sul loro significato. Se le regolarità stabilite non sono altro che « conseguenze aritmetiche e *infeconde* di regolarità già note » (prima critica, pag. 754, lin. 32-33), non c'è bisogno di nessuna teoria; se sono invece risultati « interessanti e degni di nota » (seconda critica, pag. 707, lin. 33), è indispensabile essere pienamente d'accordo al riguardo delle formule da impiegarsi, ed è impossibile

che si possa giungere allo stesso risultato con formule che sono essenzialmente diverse, come ho dimostrato.

Credo che ormai si sia discusso abbastanza a questo proposito, e per conto mio non voglio più tornare un'altra volta sugli argomenti finora trattati; ma sarò sempre pronto a discuterne di nuovi, specie per quanto concerne le Note [1] da me ulteriormente pubblicate in prosecuzione allo studio precedentemente intrapreso.

Chimica. — *Sui borati.* CaO-B^2O^3-H^2O *a 30°*. Nota di U. Sborgi, presentata dal Socio R. Nasini.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Ricerche sopra alcuni dichetoni aromatici* [2]. Nota preliminare del dott. Luigi Alessandri, presentata dal Socio A. Angeli.

H. v. Pechmann, a cui spetta il merito d'aver dimostrato con le sue classiche ricerche la grande capacità di reagire del diazometano, nella Nota: *Sopra l'addizione del diazometano ai chinoni* [3] afferma che anche il β-naftochinone reagisce col diazometano, ma non ottenne che un olio vischioso.

Non trovando nelle comunicazioni posteriori altri accenni a questa reazione, e sospettando che il resultato di essa dipendesse dalla decomponibilità grande del β-naftochinone, volli ripeterla su qualche altro dichetone.

Il fenantrenchinone, il quale nel suo comportamento assomiglia assai al β-naftochinone ma è alquanto più stabile, messo a reagire col diazometano dette subito con buon rendimento un bellissimo prodotto cristallino, privo di azoto, che invece si sviluppa durante la reazione; esso non può, quindi, rientrare nella serie dei prodotti descritti nella Nota citata del Pechmann.

Nella soluzione eterea di diazometano, ottenuta distillando infino a che si svolgeva tale gas la mescolanza di 12 cc. di nitrosometiluretano con cc. 14,4 di potassa metilica al 25 % e 480 cc. d'etere solforico anidro, vennero introdotti in una volta gr. 6,5 di fenantrenchinone ben polverizzato e secco. Il pallone contenente la soluzione eterea era immerso in acqua fredda per

(1) Queste sono: Rend. R. Accad. Lincei (I), 1911, 398 405; Bulletin Académ. Roy. Belgique, 1912, pp. 55-80; 252-282; 283-291; 525-543; 610-655 e 719-752.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studî superiori di Firenze.

(3) H. v. Pechmann ed Eugenio Seetl, Berl. Ber., 32, II, pag. 2292 (1899).

moderar la reazione e collegato ad un refrigerante ascendente munito all'altra estremità d'un tubo a potassa.

Appena aggiunto il chetone cominciò un regolare sviluppo di gas, che continuò lasciando il tutto a sè nelle condizioni descritte: era agevole accorgersi che mentre il prodotto aggiunto si discioglieva colorando la soluzione in arancio, se ne separava via via un altro di aspetto molto simile.

Dopo 16 ore circa lo sviluppo gassoso si era ridotto quasi insensibile, ma il color giallo dell'aria sovrastante alla soluzione eterea indicando che v'era diazometano che non avea reagito, scaldai lievemente a bagnomaria il recipiente per altre 6 ore circa allo scopo di completar la reazione.

Notando ancor dopo ciò diazometano inalterato, feci raffreddar bene il liquido e vi aggiunsi gr. 0,5 di fenantrenchinone. Ricominciò subito lo sviluppo di gas, ripresi a scaldar come sopra per qualche ora ed infine la preparazione fu lasciata a sè a raffreddare per una intera nottata.

Trovai allora che la soluzione più non conteneva diazometano, aveva un color giallo aranciato e nel raffreddamento si era separata una nuova porzione di prodotto cristallino. Questo venne raccolto su filtro e lavato con etere: dal filtrato cacciai completamente l'etere e ne ottenni una discreta quantità di prodotto pure cristallino, un po' meno puro.

Bollendo una piccola porzione del prodotto separato per filtrazione con soluzione acquosa di bisolfito sodico, potei accertarmi che non conteneva fenantrenchinone inalterato, giacchè trattando con acido solforico il bisolfito trovai che non aveva sciolto traccia della sostanza: questa venne poi lavata con acqua e purificata separatamente, finchè, avendo riconosciuto che era rimasta identica al prodotto non trattato col bisolfito, venne riunita ad esso: così pure riunii a queste porzioni anche il residuo cristallino ottenuto evaporando la soluzione eterea filtrata, dopo averlo convenientemente purificato e riconosciuto identico ad esse.

Ripresi infine tutto il prodotto con alcool, nel quale si scioglie poco anche a caldo, adoperando un po' di nero animale: concentrando fortemente le acque madri alcooliche ottenni anche un po' di olio rosso bruno, che non ho ancora esaminato.

La sostanza così purificata si presenta in aghetti sottili, lunghi e brillanti di color giallo aranciato, che fondono a 167°: dal fuso scaldando ancora si svolge gas e verso 200° si separano come dei minuti cristalli, che a 210° ca. non accennano a fondere. Ho trovato poi, ripetendo l'esperienza un po' più in grande, che in questa decomposizione, operata dal calore, si rigenera almeno in parte del fenantrenchinone.

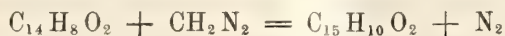
In benzolo è assai più solubile specialmente a caldo.

Gr. 0,1618 di sostanza sottoposti alla determinazione di azoto non dettero traccia di esso.

Gr. 0,2117 di sostanza dettero gr. 0,6301 di CO_2 e gr. 0,0874 di H_2O. In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{10}O_2$
C	81,17	81,08
H	4,62	4,50

Questi dati analitici corrispondono ad un prodotto di addizione di un metilene CH^2 per una molecola di chetone, dimodochè la reazione avverrebbe secondo l'eguaglianza

$$C_{14}H_8O_2 + CH_2N_2 = C_{15}H_{10}O_2 + N_2$$

La sostanza è stabile al permanganato (reazione di Baeyer).

Bollita a lungo con soluzione alcoolica di idrossilammina, preparata da cloridrato d'idrossilammina ed etilato sodico (giacchè l'alcali la decomporrebbe) in parte rimase inalterata, in parte fornì due prodotti che per le loro proprietà corrispondono alla mono e diossima del fenantrenchinone.

Essendo però queste esperienze ancora incomplete e non avendo fra altro determinata la grandezza molecolare della sostanza non posso ancora pronunciarmi sulla sua struttura.

Aggiungerò infine che avendo ripetuta, in condizioni del tutto analoghe a quelle descritte pel fenantrenchinone, una esperienza di saggio sul β-naftochinone, ottenni assieme a molta resina rosso-bruna una sostanza un po' volatile in corrente di vapore e d'odore gradevole, ed un prodotto cristallino. A causa del rendimento invero piccolo con cui quest'ultimo si forma, e della sua grande insolubilità nei solventi ordinarî si incontrano non lievi difficoltà a studiarlo: mi riserbo tuttavia di continuare queste promettenti ricerche.

Cristallografia chimica. — *Sulle soluzioni solide dei composti di calcio, stronzio, bario e piombo con quelli delle « terre rare »* [1]. Nota I preliminare di Ferruccio Zambonini, presentata dal Socio Giovanni Strüver.

Come è noto, si è ritenuto per lungo tempo che gli elementi i cui ossidi costituiscono le così dette « terre rare » (elementi del gruppo del cerio e dell'ittrio, torio ecc.) fossero bivalenti, e, come tali, capaci di sostituire isomorficamente gli elementi del gruppo del calcio e del magnesio, non solo, ma anche i metalli alcalini. Così, per esempio, nel *Manuel de minéralogie*

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Palermo, diretto dal prof. F. Zambonini.

di A. Des Cloizeaux (vol. I, 1862) nella formula della keilhauite RO rappresenta gli ossidi di calcio, ittrio, glucinio, cerio, magnesio, manganese e potassio (pag. 142), ed in quella della tscheffkinite anche quelli di lantanio, didimio e ferro ferroso (pag. 154). Il Mendeleef, cambiando radicalmente le opinioni dominanti ai suoi tempi, sostenne la trivalenza degli elementi del gruppo del cerio e dell'ittrio, e varie determinazioni, specialmente di costanti fisiche, sulle quali non è il caso di insistere nella presente Nota preliminare, dettero valido appoggio alle idee del Mendeleef, che finirono con l'essere da tutti accettate. Come conseguenza ne venne che al cerio, all'ittrio ed agli elementi ad essi affini fu negata, almeno nei casi più comuni, la facoltà di sostituirsi isomorficamente al calcio, allo stronzio, al bario ed al piombo, e si ritenne, invece, che essi potessero essese considerati come vicarianti rispetto ad elementi sicuramente trivalenti, quali l'alluminio, il ferro ferrico, ecc. Questo modo di vedere fu brillantemente confermato dalle ricerche di Engström, il quale mostrò in modo indubbio che l'epidoto e l'ortite, geometricamente isomorfi, hanno anche la stessa formula chimica, con la sola differenza che una parte dell'alluminio e del ferro ferrico del primo è sostituito, nella seconda, dagli elementi del gruppo del cerio ed in minor parte da quelli dell'ittrio. Anche la scoperta della omilite $Ca_2FeB_2Si_2O_{10}$ cristallograficamente vicinissima alla gadolinite $Be_2FeY_2Si_2O_{10}$ confermò l'isomorfismo dell'ittrio con un elemento trivalente quale il boro. Una dimostrazione che si ritenne decisiva fu portata più recentemente dal Bodman, il quale potè dimostrare che il nitrato di bismuto dà cristalli misti in proporzioni svariatissime con i nitrati delle terre rare, e poco dopo Urbain e Lacombe accertarono l'isomorfismo del nitrato doppio $Mg_3Bi_2(NO_3)_{12} . 24H_2O$ con quelli di uguale formula, ma col bismuto sostituito dal cerio, dal lantanio, ecc.

Il ritenere che gli elementi del gruppo del cerio e dell'ittrio possano sostituire isomorficamente degli elementi trivalenti, come risulta, del resto, accertato dalle ricerche ora ricordate, serve mirabilmente ad interpretare in modo semplice e soddisfacente la composizione di parecchi minerali, ma è ben noto che il contrario accade in non pochi ed importanti minerali, nei quali, invece, per poterne convenientemente interpretare la composizione, occorrerebbe ammettere la possibilità di soluzioni solide tra i composti delle cosiddette terre rare e quelli corrispondenti del calcio, dello stronzio, del bario e del piombo.

Senza entrare in dettagli in questa prima Nota preliminare, basterà ricordare che una tale possibilità soltanto ci potrà permettere di darci ragione, per esempio, della composizione della knopite, della esistenza del cerio e degli elementi del suo gruppo in tutte le apatiti nelle quali lo si è ricercato, di quella dell'ittrio nell'apatite ittrifera di Narsarsuk, di stabilire su solide basi la costituzione della keilhauite (ittrotitanite), della mosandrite, della johnstrupite, della rinkite, di porre in chiaro se l'ittrofluorite recentemente scoperta è davvero

una soluzione solida di fluoruro di calcio e di fluoruro d'ittrio, di renderci conto dell'omeomorfismo che passa tra florencite $Ce_2O_3 . 3 Al_2O_3 . 2 P_2O_5 . 6 H_2O$ e hamlinite $2 SrO . 3 Al_2O_3 . 2 P_2O_5 . 7 H_2O$, di gettare un po' di luce sulla costituzione dei niobati e titanoniobati (e tantalati) naturali, che contengono in quantità variabili le terre rare ed elementi bivalenti.

Come si vede, il problema è importantissimo, pure non abbiamo sinora nessun dato sicuro che ci permetta di risolverlo. Molti anni or sono, il Cossa ha preparato i volframati ed i molibdati di cerio e di didimio cristallizzati, e le ricerche di Q. Sella, di Friedel, di La Valle hanno accertato che essi sono omeomorfi con i volframati ed i molibdati tetragonali di calcio e di piombo. Da questo omeomorfismo, senza dubbio assai interessante, sul quale ho richiamato l'attenzione anche due anni fa, nel mio discorso su *La Mineralogia in Italia negli ultimi cinquant'anni*, letto nel Convegno di Roma della Società italiana per il progresso delle Scienze, non può, certo, dedursi senz'altro, non solo la bivalenza dei metalli della cerite, come volle il Cossa, ma nemmeno che si verifichi una sostituzione isomorfa di $2 \overset{III}{R}$ a $3 \overset{II}{R}$. Ed invero, l'omeomorfismo od isogonismo si verifica non di rado fra composti disparati, come è ben noto e come, proprio per le sostanze tetragonali, risulta assai chiaramente dalle tabelle molto suggestive che in proposito ha pubblicato da poco il Panebianco, sicchè non si possono certo su di esso fondare delle conclusioni sicure. È vero che il Cossa ha trovato piccole quantità di $(Ce, La, Di)_2O_3$ (fino a 0,2 ca %) nella scheelite di Traversella, e che ha anche riprodotto artificialmente la scheelite con quel tenue tenore in ossidi rari, ma manca la prova che si sieno formati dei veri e proprî cristalli misti omogenei. Anche per i cristalli misti descritti dal Cossa di $Di_2(MoO_4)_3$ con $28\, ^1/_2$ % di $PbMoO_4$ non sono state eseguite ricerche microscopiche atte a stabilire che il materiale analizzato si componeva di cristalli misti omogenei, e non dei cristalli dei due composti puri raggruppati o comunque mescolati.

Nè gran valore si può ascrivere al contenuto in cerio o in ittrio di alcune apatiti, perchè da un lato è noto che l'apatite contiene talvolta inclusioni di monazite (criptolite) che possono spiegare, almeno in certi casi, la presenza del cerio, e dall'altro consiglia di andare molto cauti il fatto che, dopo un ventennio di ricerche, non si è potuto stabilire con la sicurezza desiderabile in quale stato si trovi il torio nella monazite.

Quanto all'isogonismo della florencite e della hamlinite, che hanno, del resto, anche un diverso numero di molecole d'acqua, potrebbe essere puramente accidentale, e per quel che riguarda, poi, l'ittrofluorite, noi sappiamo ancora troppo poco di questo minerale, che potrebbe davvero rappresentare un esempio tipico di soluzione solida tra CaF_2 e YF_3.

Non restano, perciò, di sicuri che i cristalli misti ottenuti dal Wyrouboff, tra i silicotungstati di didimio, di calcio e di stronzio. Ma da essi non si può davvero generalizzare la sostituibilità isomorfa degli elementi del gruppo del

cerio e dell'ittrio al calcio, allo stronzio, al bario ed al piombo, perchè non a torto all'isomorfismo dei silicotungstati non si può dare gran peso, come è stato già giustamente osservato dal Muthmann e da altri. Infatti, silicotungstati di elementi del tutto diversi, quali ad esempio il litio ed il torio, presentano forme cristalline molto vicine e prossime ancora a quelle dell'acido silicotungstico: è evidente, perciò, che le relazioni eventuali di isomorfismo fra le « terre rare » ed il calcio, lo stronzio, il bario ed il piombo vanno studiate in composti meno complessi e capaci di fornire risultati sicuri.

È precisamente uno studio di questo genere, quello che io ho intrapreso, servendomi dei composti i più svariati degli elementi in questione, e ricorrendo sia all'analisi termica, unita sempre alle indagini cristallografiche e microscopiche, sia semplicemente alla cristallizzazione da soluzioni, tenendo conto di tutti gli accorgimenti atti a stabilire col maggior grado possibile di sicurezza l'omogeneità dei cristalli ottenuti, in modo da non incorrere, almeno per quanto è in me, in errore. I composti sui quali mi propongo di sperimentare, per molti dei quali lo studio è già iniziato, sono principalmente gli alogenuri, i solfati, i seleniati, i molibdati, i volframati, i fosfati, i vanadati, i nitrati, i silicati ed i fluosilicati, oltre a quelli, naturalmente, dei quali nel corso delle indagini apparisse opportuno l'occuparsi. In una serie di Note preliminari verrò esponendo succintamente i risultati ottenuti, riserbando i dettagli, le descrizioni cristallografiche e le conclusioni generali, come pure le applicazioni alla mineralogia, ad una estesa Memoria definitiva sull'argomento.

In questa prima Nota preliminare, pubblicata allo scopo di prendere data e di riserbarmi il campo di ricerche che ho indicato, darò conto dei risultati ottenuti mediante l'analisi termica del sistema $PbWO_4$ e $Ce_2(WO_4)_3$.

Il volframato di cerio fu ottenuto per doppio scambio tra una soluzione acquosa di volframato sodico diidrato puro di Kahlbaum, con dichiarazione di garanzia, ed una di nitrato ceroso esaidrato di de Haën. Il nitrato ceroso non era assolutamente puro, ma conteneva piccole quantità degli altri elementi del gruppo del cerio, fatto questo, però, che non ha importanza per noi. In modo analogo fu ottenuto il volframato di piombo. Mediante la fusione e lenta solidificazione delle masse fuse, i due composti si ottengono nettamente cristallizzati, ed è facile separare, specialmente dal composto di cerio, dei nitidi cristallini bipiramidali, del sistema tetragonale, identici a quelli preparati dal Cossa.

Il punto di fusione del volframato ceroso è risultato uguale a 1089°, quello del volframato di piombo giace più in alto a 1125°. Per l'analisi termica, si sono adoperate nelle diverse esperienze quantità complessive di sostanza oscillanti fra i 20 e i 30 grammi: la temperatura corrispondente al principio della cristallizzazione si è osservata sempre con grande esattezza, mentre quella corrispondente alla fine della cristallizzazione si è potuta de-

terminare soltanto per alcune miscele. Come, del resto, si verifica in molti altri casi, le condizioni nelle quali avviene il raffreddamento influiscono notevolmente sull'intervallo di cristallizzazione: per alcune miscele ed in certe esperienze si è avuto quasi un arresto. I risultati ottenuti sono riuniti nella seguente tabella:

Per cento in peso di		Principio della cristallizzazione	Termine della cristallizzazione
$Ce_2(WO_4)_3$	$PbWO_4$		
100	0	1089°	—
90	10	1096	1091°
80	20	1103	1092
70	30	1112	—
60	40	1115	—
50	50	1119	1098
40	60	1122	1108
30	70	1122	1108
20	80	1123	1110
10	90	1123	1118
0	100	1125	—

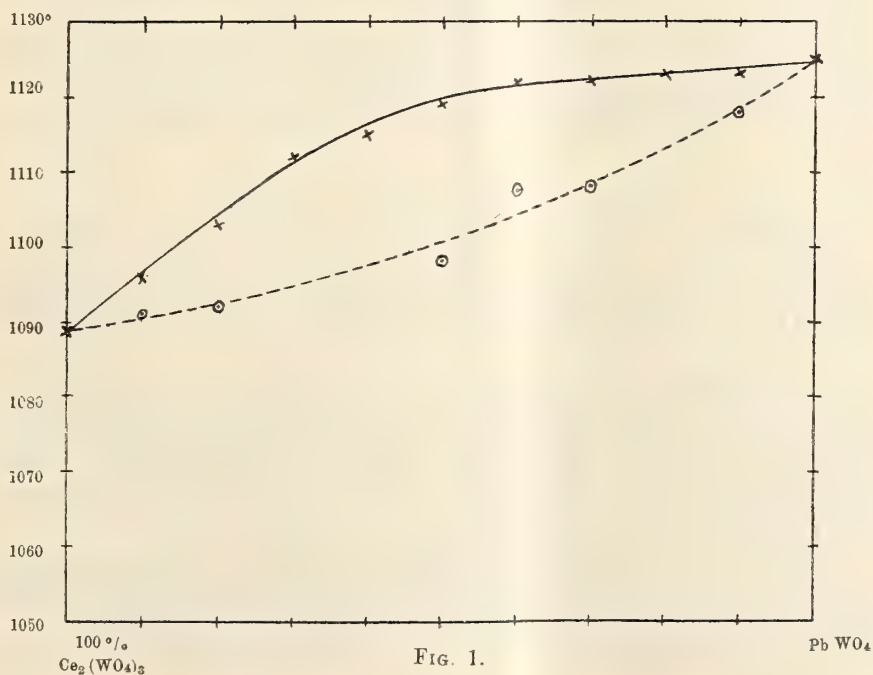



Fig. 1.

Questi dati si trovano riuniti nella fig. 1. Come chiaramente risulta dai valori surriferiti, l'inizio di cristallizzazione di tutte le miscele sperimentate

sta fra i punti di solidificazione dei componenti, che sono miscibili in tutte le proporzioni, sia allo stato liquido, che allo stato solido. Esaminando le curve di raffreddamento fino a circa 400°, non è stato possibile osservare nei componenti puri nessun effetto termico, indicante trasformazioni polimorfe (come è noto, in natura il volframato di piombo si rinvenne in due fasi cristalline, la stolzite, tetragonale, e la raspite, monoclina): nessun altro arresto o rallentamento si verifica, pure fino a circa 400°, nelle miscele dei due composti.

Da tutte le miscele studiate sono stati ottenuti cristallini assai belli, molto adatti per uno studio cristallografico accurato, i risultati del quale verranno comunicati a suo tempo.

Questa prima serie di esperienze dimostra già che il cerio ed il piombo possono sostituirsi isomorficamente in tutte le proporzioni in composti assai semplici, quali sono i volframati normali. Le esperienze iniziate e che verranno in seguito successivamente comunicate, mi permettono di asserire già da ora che la conclusione tratta dallo studio del sistema $PbWO_4 — Ce_2(WO_4)_3$ è di carattere generale: in moltissimi composti del calcio, del bario, dello stronzio e del piombo è possibile sostituire questi elementi, in proporzioni ora assai piccole, ora molto estese, con quelli del gruppo dell'ittrio e del cerio. Io, per esempio, ho già potuto preparare, da soluzioni acquose a temperatura ordinaria, dei cristalli di $BaCl_2 . 2H_2O$ ed altri di $Pb(NO_3)_2$, nei quali una parte, molto piccola per altro, del bario e del piombo è sostituita dal cerio. La temperatura di formazione dei cristalli misti sembra avere, come era, del resto, prevedibile, una grande importanza sulla miscibilità.

Patologia. — *Sulla leishmaniosi nel cane e sull'esistenza di Leishmania nel midollo spinale di cani naturalmente infetti.* Nota del dott. Carlo Basile [1], presentata dal Socio B. Grassi.

La leishmaniosi (naturale) del cane che clinicamente è caratterizzata, per come io ho per primo segnalato [2], da elevazioni termiche, alopecia. dimagramento, paraplegia di moto del treno posteriore, può evolvere o in forma grave (a decorso acuto) o in forma lieve (a decorso cronico); non è da escludersi l'esistenza di forme intermedie.

La forma grave colpisce ordinariamente i cani fino a circa cinque mesi di età; quella lieve si riscontra più frequentemente nei cani di età maggiore. Simile decorso clinico si osserva nella leishmaniosi umana.

[1] Dall'Istituto di Anatomia Comparata della R. Università di Roma.
[2] Rend. R. Acc. Lincei, novembre, 1910.

La forma lieve della leishmaniosi del Mediterraneo sia nell'uomo che nel cane può guarire spontaneamente, in questo caso non è più possibile riscontrare, con ricerche microscopiche e culturali, parassiti negli organi emopoietici dell'ospite vertebrato infetto. Credo interessante però notare a questo riguardo, che in qualche cane ho potuto constatare che le *Leishmania* possono continuare a vivere e moltiplicarsi negli organi interni senza spiegare affatto alcuna azione patogena.

Nei cani i tremori e la paraplegia di moto del treno posteriore si osservano, in modo presso che costante, nelle forme a decorso cronico, e sovente, ma non sempre, si osservano anche nelle forme a decorso acuto; in ogni caso però questi sintomi, di manifesta origine nervosa, si rendono evidenti soltanto nell'ultimo stadio dell'infezione; il cane tiene allora quasi sempre il suo treno posteriore poggiato sul terreno, onde, per questo fatto e forse anche per disordini trofici della pelle, si vengono a formare delle caratteristiche piaghe in corrispondenza della regione glutea. Costringendo il cane a camminare esso ben presto cade, abbandonandosi completamente. Nei giorni che precedono immediatamente la morte, l'animale resta del tutto rannicchiato nella sua cuccia, rifiuta ogni cibo, restando insensibile ad ogni eccitazione esterna, onde credo bene che possano esistere anche delle alterazioni a carico dei vari sensi.

Questi sintomi sui quali in questa e nelle mie precedenti Note ho avuto occasione di trattenermi trovano spiegazione nel fatto che le *Leishmania*, invadono in un ultimo stadio dell'infezione, il sistema nervoso centrale e vi determinano delle alterazioni anatomiche.

Riferisco, a conferma di ciò, uno studio da me fatto su alcuni preparati per strisciamento del midollo spinale, di due cani naturalmente infetti di leishmaniosi.

Ambedue questi cani vivevano a Bordonaro (Messina); uno era di sesso maschile, l'altro di sesso femminile.

Il primo mi fu venduto nel gennaio 1913; esso viveva nel cortile dell'Annunziata; era alopecico, profondamente dimagrito, e presentava paraplegia di moto del treno posteriore. La necroscopia fu eseguita il 28 gennaio 1913, due ore dopo la morte: la milza si presentò ipertrofica, di colorito rosso-scuro; anche il midollo osseo tibiale si presentò di color rosso-scuro; il fegato però mi apparve normale; il midollo spinale, presentò all'esame macroscopico, nelle varie sezioni trasversali del tratto dorso-lombare, un'iperemia più o meno accentuata tanto nella sostanza bianca che nella grigia. Nei preparati per strisciamento degli organi emopoietici e del midollo spinale, riscontrai tipiche *Leishmania*.

La cagna mi fu venduta il 5 aprile 1913 da una parente del bambino Volta affetto di leishmaniosi, e di già in via di guarigione spontanea ([1]).

([1]) *Malaria*, marzo, 1913. Di questo caso ebbe ad occuparsene il dott. Spagnolio in

Dalle notizie che io ho potuto raccogliere dai parenti dell' infermo ho appreso che questi ebbe continui rapporti di contatto colla suddetta cagna a me venduta; questa che era di gia in notevole stato di dimagrimento fu tenuta da me in osservazione; dopo pochi giorni cominciò a rifiutare ogni cibo, e la paraplegia di moto del treno posteriore che dapprima era lieve andò sempre più progredendo. Il 20 aprile, per necessità dei miei studi, la cagna fu sottoposta alla splenectomia, ma in seguito all'atto operativo essa venne a morte. Fu subito eseguita la necroscopia; la milza era di dimensioni e di colorito pressochè normali; il fegato invece ingrandito e di colore rosso-cupo; numerose glandole linfatiche mesenteriche erano tumefatte; il midollo osseo tibiale mi apparve normale; il midollo spinale nelle sezioni trasversali del tratto dorso-lombare presentò lieve iperemia della sostanza bianca e della grigia.

Questa importante osservazione fatta all'autopsia mi conduce a ritenere che alcune forme di anemia dei bambini, che non sono accompagnate da splenomegalia, possono essere anemie da *Leishmania*. Le *Leishmania* furono da me rinvenute abbondanti nel fegato e nelle glandole linfatiche mesenteriche; scarse invece nella milza, nel midollo osseo tibiale e nel midollo spinale.

In una Nota del maggio 1911, il dott. La Cava [1], ha riferito di avere rinvenuto delle *Leishmania* nel liquido cefalo rachidiano, aspirato per puntura lombare dal bambino Rocca Vincenzo, da Bovalino Calabro, infetto di leishmaniosi. In questo infermo il Lacava aveva potuto osservare nella sindrome morbosa un fatto fino allora ritenuto del tutto nuovo, cioè l' impossibilità nel bambino di reggersi in piedi e di camminare. Questi sintomi il La Cava potè notarli negli ultimi periodi dell' infezione e li ha avvicinati a quelli da me precedentemente descritti nella sintomatologia clinica della leishmaniosi canina.

In una successiva Nota del luglio 1911 [2] io, Lacava e Visentini, riferendo la particolareggiata storia clinica di questo caso facemmo notare come l'infermo avesse precedentemente sofferto di convulsioni eclampsiche, ed avendo rinvenuto alla necroscopia i segni anatomo-patologici-macroscopici di una meningite sospettammo allora che, nel nostro caso, la determinazione meningea delle *Leishmania* fosse avvenuta per la speciale vulnerabilità del sistema nervoso del bambino dimostrata dalle frequenti convulsioni eclampsiche; non escludemmo però la ipotesi che la rarità di questa complicanza possa esser dovuta al fatto che il quadro clinico della leishmaniosi infantile

---

una sua recente pubblicazione, nella quale riferisce che in casa dell'infermo esisteva solamente un cane grasso, che egli ha ritenuto sano, senza averne fatto però un accurato studio microscopico e culturale degli organi emopoietici.

[1] Rend. Acc. Lincei, maggio 1911.

[2] Rend. Acc. Lincei, luglio, 1911.

può essere interrotto nel suo decorso, da una mortale malattia intercorrente che impedisce il verificarsi dell' ultima tappa della malattia nel sistema nervoso. Oggi io per le nuove osservazioni da me fatte sul decorso dell' infezione nel cane credo fermamente che, come avviene nelle tripanosomiasi, l'esistenza di *Leishmania* nel sistema nervoso centrale dell'ospite vertebrato debba segnare l'ultimo stadio del completo decorso clinico della leishmaniosi; ulteriori studî anatomo-patologici-microscopici ci chiariranno quali siano le alterazioni anatomiche che il parassita determina.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Presidente Blaserna presenta a nome dell'autore prof. Caldarera, l'opera: *Trattato sui determinanti*, di cui rileva i pregi.

CORRISPONDENZA

Il Presidente Blaserna informa l'Accademia che il sig. Tricca ha inviato un altro piego suggellato perchè sia conservato negli archivi.

E. M.

Pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei. Tomo I-XXIII
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti. Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XXI. (1892-1913). 1° Sem. Fasc. 8.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XXI. (1892-1912). Fasc. 7°-10°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IX. Fasc. 10°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia è di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*

Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 20 aprile 1913.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

PRESENTAZIONI DI LIBRI

CORRISPONDENZA

(*) Questa Nota sarà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

E. **Mancini** *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 4 maggio 1913.* **N. 9.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 4 maggio **1913.**

Volume XXII.° — Fascicolo 9°

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite ne Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archiv dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agl autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 4 maggio 1913.

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Meccanica. — *Sui fenomeni ereditarii.* Nota del Socio VITO VOLTERRA.

1. Nella seconda Nota di questi Rendiconti dedicata ai fenomeni ereditarii ho stabilito il *principio del ciclo chiuso* nel caso della eredità lineare [1]. Questo però non è che un caso particolare della eredità generale. Nasce quindi spontaneo il pensiero di trasportare il principio fuori del campo della eredità lineare. Mi permetto qui di esaminare ed esporre il principio stesso nella sua forma più generale. Questa ricerca conduce allo studio delle proprietà invariantive delle funzioni di linee per speciali traslazioni delle linee stesse. Perciò dal punto di vista della teoria di queste funzioni essa costituisce un primo passo nello studio generale delle loro proprietà invariantive. Pur non approfondendo in questa Nota se non la parte di tale studio che tocca la speciale questione del ciclo chiuso, resulta manifesto che i criterii qui adoperati sono suscettibili di notevole estensione.

2. Il concetto fondamentale dei fenomeni ereditarii consiste nel riguardare lo stato attuale di un sistema come dipendente da tutta la sua storia antecedente. Limitandoci al caso più semplice in cui lo stato attuale (al tempo $t = x$) di un parametro z dipenda da tutta la storia di un parametro y cioè da tutti i valori assunti da y nel periodo di tempo antecedente ad x, avremo, scrivendo $y = f(t)$, che z dipenderà da tutti i valori di $f(t)$ per $-\infty < t \leq x$. Potremo dunque scrivere

$$z = \mathrm{F} \left| \left[f(t) \right]_{-\infty}^{x} \right| . \tag{1}$$

[1] *Sulle equazioni della elettrodinamica*, seduta del 7 marzo 1909; vedi anche: *Sur le équations intégro-différentielles et leurs applications*, Acta Math., tom. 35.

Lo studio analitico dei fenomeni ereditarii è quindi strettamente collegato a quello delle funzioni precedenti.

Noi potremo rappresentare ancora z nel modo seguente:

Immaginiamo disegnata la curva C avente per equazione $y=f(t)$ nell'intervallo $(-\infty, x)$ (la curva punteggiata della fig. 1). Potremo valerci anzichè della notazione precedente (1) dell'altra

$$z = \mathrm{F}|[\mathrm{C}]|. \tag{2}$$

Noi supporremo $f(t)$ sempre inferiore, in valore assoluto, ad un valore M, inoltre noi ammetteremo il *postulato della dissipazione dell'azione ereditaria*, cioè che questa azione si attenua indefinitamente coll'andar del

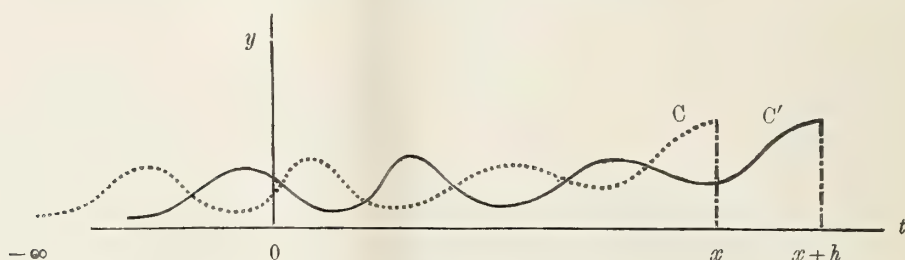



Fig. 1.

tempo. Esprimeremo ciò mediante la condizione che *cambiando comunque* $f(t)$ *nell'intervallo* $(-\infty, x_1)$ *ove* $x_1 < x$ *(e mantenendola sempre inferiore ad* M*) mentre si conserva* $f(t)$ *inalterata nell'intervallo* (x_1, x), *il valore assoluto della variazione di* z *può rendersi inferiore ad un numero piccolo ad arbitrio, purchè si prenda* $x - x_1$ *maggiore di un certo valore.*

3. È evidente che se noi cambiamo x, cioè l'estrema ascissa della curva C, o se cambiamo la funzione $f(x)$ ossia la curva C, o se alteriamo tutti e due questi elementi, z in generale cambierà.

Ma immaginiamo che il cangiamento contemporaneo di questi due elementi consista in una traslazione della curva C di ampiezza h nella direzione t. In altri termini invece della curva C consideriamo la curva C′ (la curva a tratto unito della fig. 1) e poniamo

$$z' = \mathrm{F}|[\mathrm{C}']| = \mathrm{F}|[f(t-h)]_{-\infty}^{x+h}| \text{ (1)}.$$

(1) Notiamo una volta per tutte che in questa formula come in tutte le successive t è la variabile compresa fra i limiti indicati sopra e sotto ad ogni singola formula.

Varii casi potranno presentarsi:

1°) Qualunque sia h e qualunque sia la funzione f, $z' = z$.

2°) Per speciali valori di h, e qualunque sia f, $z' = z$.

3°) Qualunque sia h e per speciali funzioni f, $z' = z$.

4°) Per speciali valori di h e per speciali funzioni f, $z' = z$.

5°) Qualunque sia h (eccettuato il caso $h = 0$) e qualunque sia f non si ha mai $z' = z$.

Diamo esempii di questi varii casi.

1°) Sia
$$z = \int_{-\infty}^{x} \frac{f(t)}{1 + (x - t)^4}\, dt$$
sarà
$$z' = \int_{-\infty}^{x \pm h} \frac{f(t - h)}{1 + (x + h - t)^4}\, dt = \int_{-\infty}^{x} \frac{f(t)}{1 + (x - t)^4}\, dt = z\,.$$

2°) Sia
$$z = \int_{-\infty}^{x} \frac{\operatorname{sen} x + x - t}{1 + (x - t)^4} f(t)\, dt\,.$$

Se prendiamo $h = 2\pi n$ (n essendo un numero intero) avremo, qualunque sia f, $z = z'$, mentre in generale questa eguaglianza non sarà soddisfatta per altri valori di h.

3°) Sia
$$z = \int_{-\infty}^{x} \frac{x(f(t - 2\pi) - f(t)) + f(t)}{1 + (x - t)^4}\, dt\,.$$

Se f sarà periodica col periodo 2π, avremo $z' = z$ qualunque sia h. In generale no.

4°) Sia
$$z = \int_{-\infty}^{x} \frac{x(f(t - 2\pi) - f(t)) + (\operatorname{sen} x + x - t)\, f(t)}{1 + (x - t)^4}\, dt\,.$$

Se prendiamo $h = 2\pi n$ (n essendo intero) e f è periodica col periodo 2π, sarà $z' = z$. In generale no.

5°) Se
$$z = \int_{-\infty}^{x} \frac{x + t + f(t)}{1 + (x - t)^4}\, dt$$
si avrà $z' = z$ solo nel caso in cui sia $h = 0$.

4. Nel primo caso quando
$$\mathrm{F}\,|[f(t)]|_{-\infty}^{x} = \mathrm{F}\,|[f(t - h)]|_{-\infty}^{x+h}\,,$$

ossia z *è invariante per tutte le traslazioni di* C *nella direzione* t [1], si potrà dire evidentemente che F dipende solo dai valori assunti da $f(t)$ non dal punto estremo x, cioè che F è una *funzionale pura* rispetto a $f(t)$. Dal punto di vista ereditario avremo in questo caso che lo stato in un certo istante non dipende da questo istante, ma è caratterizzato solo dal modo con cui si è svolta la storia anteriormente a questo istante, in altri termini avremo la invariabilità delle leggi ereditarie attraverso il tempo, ciò che si esprimerà dicendo che in questo caso vale la *invariabilità dell'eredità.*

Esaminiamo ora il 4° caso, e supponiamo che sia

$$\mathrm{F}\left|\left[f(t)\right]_{-\infty}^{x}\right| = \mathrm{F}\left|\left[f(t-\mathrm{T})\right]_{-\infty}^{x+\mathrm{T}}\right|,$$

allorchè T *ha un certo valore determinato e* $f(t)$ *è periodico collo stesso periodo* T (come nell'esempio considerato nel § precedente).

In questo caso avremo

$$\mathrm{F}\left|\left[f(t)\right]_{-\infty}^{x}\right| = \mathrm{F}\left|\left[f(t)\right]_{-\infty}^{x+\mathrm{T}}\right| = \mathrm{F}\left|\left[f(t)\right]_{-\infty}^{x+n\mathrm{T}}\right|,$$

n essendo un numero intero qualunque.

Potremo quindi dire che z *è invariante per tutte le traslazioni di ampiezza* T *parallele a* t *che riconducono la curva* C *su se stessa*, ossia che

$$z = z(x)$$

è periodico col periodo T allorchè

$$y = f(x)$$

è periodica collo stesso periodo.

Consideriamo y e z come l'ascissa e l'ordinata di un punto del piano; facendo variare x questo punto percorrerà nel caso attuale un ciclo chiuso con moto periodico di periodo T. Potremo quindi caratterizzare questo caso dicendo che in esso si verificano le *condizioni del ciclo chiuso col periodo* T.

5. Vogliamo ora dimostrare il teorema: *Se le condizioni del ciclo chiuso sono verificate per tutti i periodi, vale la invariabilità della eredità*, e reciprocamente *se vale la invariabilità delle eredità le condizioni del ciclo chiuso sono verificate per tutti i periodi* [2].

[1] È facile stabilire delle denominazioni analoghe negli altri casi.

[2] Si può enunciare lo stesso teorema facendo uso delle parole introdotte precedentemente riferentisi alle proprietà invariantive funzionali.

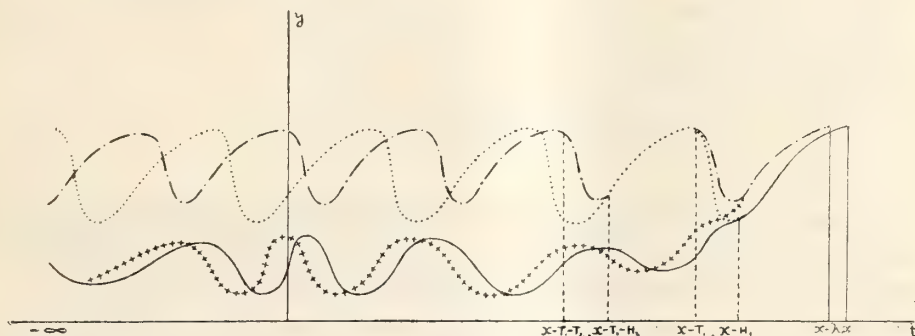
Supponiamo che

$$z = \mathrm{F} \left| \left[f(t) \right]_{-\infty}^{x} \right|$$

soddisfi alla condizione del ciclo chiuso. La curva corrispondente a $y = f(t)$ sia C (la curva disegnata a tratto unito nella fig. 2). A partire da $x - \mathrm{H}_1$ fino a $-\infty$ alteriamo $f(t)$ in modo da renderla periodica col periodo T_1, ma conservandola inalterata nell'intervallo $(x - \mathrm{H}_1, x)$. Chiamiamo $f_1(t)$ la funzione così cambiata, e denotiamo con C_1 la curva corrispondente (la curva punteggiata della figura, coincidente però nell'intervallo $(x - \mathrm{H}_1, x)$ colla linea a tratto continuo).

Fig. 2.

Poniamo

$$\left| \mathrm{F} \left| \left[f(t) \right]_{-\infty}^{x} \right| - \mathrm{F} \left| \left[f_1(t) \right]_{-\infty}^{x} \right| \right| = \sigma_1 .$$

Ma $\mathrm{F} \left| \left[f_1(t) \right]_{-\infty}^{x} \right| = \mathrm{F} \left| \left[\mathrm{C}_1 \right] \right|$ è invariantiva per tutte le traslazioni di C_1 di ampiezza T_1 quindi

$$\mathrm{F} \left| \left[f_1(t) \right]_{-\infty}^{x - \mathrm{T}_1} \right| = \mathrm{F} \left| \left[f_1(t) \right]_{-\infty}^{x} \right| ,$$

e per conseguenza

$$\left| \mathrm{F} \left| \left[f(t) \right]_{-\infty}^{x} \right| - \mathrm{F} \left| \left[f_1(t) \right]_{-\infty}^{x - \mathrm{T}_1} \right| \right| = \sigma_1 . \tag{3}$$

Ciò premesso alteriamo la funzione $f_1(t)$ a partire da $x - \mathrm{T}_1 - \mathrm{H}_2$ $(\mathrm{H}_2 < \mathrm{T}_1)$ fino a $-\infty$ e da $x - \mathrm{T}_1$ fino a $+\infty$ rendendola periodica col periodo $\mathrm{T}_2 < \mathrm{T}_1$, ma conservandola inalterata nell'intervallo $(x - \mathrm{T}_1 - \mathrm{H}_2, x - \mathrm{T}_1)$. Denotiamo con $f_2(t)$ la funzione così cambiata. La curva corrispondente sarà C_2 (la curva tratto e punto della figura, coincidente però nell'intervallo $(x - \mathrm{T}_1 - \mathrm{H}_2, x - \mathrm{T}_1)$ colla curva punteggiata).

Se noi scriviamo

$$\left| \overset{x-T_1}{\underset{-\infty}{F}} |[f_1(t)]| - \overset{x-T_1}{\underset{-\infty}{F}} |[f_2(t)]| \right| = \sigma_2$$

a cagione delle (3) avremo

$$\left| \overset{x}{\underset{-\infty}{F}} |[f(t)]| - \overset{x-T_1}{\underset{-\infty}{F}} |[f_2(t)]| \right| \leqq \sigma_1 + \sigma_2 .$$

Ma $F|[C_2]|$ è invariante per traslazioni di C_2 di ampiezza T_2, per conseguenza

$$\overset{x-T_1+T_2}{\underset{-\infty}{F}} |[f_2(t)]| = \overset{x-T_1}{\underset{-\infty}{F}} |[f_2(t)]| ,$$

onde, posto $T_1 - T_2 = \lambda$,

$$\left| \overset{x}{\underset{-\infty}{F}} |[f(t)]| - \overset{x-\lambda}{\underset{-\infty}{F}} |[f_2(t)]| \right| \leqq \sigma_1 + \sigma_2 . \tag{4}$$

Supponiamo ora di dare alla curva C una traslazione $-\lambda$ nella direzione t. Essa diverrà C' la quale coinciderà con C_2 da $x-\lambda$ fino a $x-\lambda-H_2$ poi in generale se ne distaccherà fino a $-\infty$ (sarà la curva rappresentata con stellette nella figura, coincidente però nell' intervallo $(x-\lambda-H_2, x-\lambda)$ colla curva tratto e punto). La C' corrisponderà evidentemente alla funzione $f(x+\lambda)$.

Pongasi

$$\left| \overset{x-\lambda}{\underset{-\infty}{F}} |[f_2(t)]| - \overset{x-\lambda}{\underset{-\infty}{F}} |[f(t+\lambda)]| \right| = \sigma_2' . \tag{5}$$

Combinando la (4) e la (5) resulterà

$$\left| \overset{x}{\underset{-\infty}{F}} |[f(t)]| - \overset{x-\lambda}{\underset{-\infty}{F}} |[f(t+\lambda)]| \right| \leqq \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_2' .$$

Ora è in nostro arbitrio scegliere H_1 e H_2 tanto grandi quanto ci piace e quindi, in virtù del postulato della dissipazione dell'azione ereditaria σ_1, σ_2, σ_2' possono rendersi tanto piccoli quanto ci piace. Se ne deduce che:

$$\overset{x}{\underset{-\infty}{F}} |[f(t)]| - \overset{x-\lambda}{\underset{-\infty}{F}} |[f(t+\lambda)]| = 0 ,$$

e siccome anche λ è in nostro arbitrio, così la eguaglianza precedente sussisterà qualunque sia λ, come si doveva dimostrare.

La proposizione reciproca si dimostra immediatamente, osservando che, se una $F|[C]|$ è invariante per una traslazione data alla curva C, qualunque

sia questa curva, sarà pure invariante, allorchè C è periodica con un periodo eguale all'ampiezza della traslazione.

Possiamo dunque concludere che, *in conseguenza del postulato della dissipazione dell'azione ereditaria, la condizione del ciclo chiuso per qualsiasi periodo e la invariabilità dell'eredità sono condizioni equivalenti.*

A questo teorema fondamentale nello studio dei *fenomeni ereditarii di qualsiasi natura* daremo il nome di PRINCIPIO DEL CICLO CHIUSO.

Osserviamo che esso vale anche quando $f(t)$ o $\mathrm{F}(x)$ sono discontinue, nel qual caso il ciclo è discontinuo.

6. Deduciamo alcune conseguenze da quanto è stato stabilito.

TEOREMA I. — *Se* $\mathrm{F}\left|\left[f(t)\right]\right|_{-\infty}^{x}$ *soddisfa alla condizione del ciclo chiuso ed è continua e derivabile rispetto a f si avrà*

$$\mathrm{F}'\left|\left[f(t-h)\,,\,\xi+h\right]\right|_{-\infty}^{x+h} = \mathrm{F}'\left|\left[f(t)\,,\,\xi\right]\right|_{-\infty}^{x}$$

ove il parametro contenuto nella derivata denota il punto in cui si è eseguita la derivazione.

Prendiamo $\varphi(t)$ finita e continua e tale che

$$\begin{aligned} \varphi(t) &= 0 &&\text{per } t \text{ compreso fra } -\infty \text{ e } -k \\ m > \varphi(t) &> 0 &&\text{per } t \text{ compreso fra } -k \text{ e } k \\ \varphi(t) &= 0 &&\text{per } t \text{ compreso fra } k \text{ e } \infty, \end{aligned}$$

ove $k > 0$. Sia

$$\int_{-k}^{k} \varphi(t)\,dt = \sigma .$$

Poichè F soddisfa alla condizione del ciclo chiuso, avremo

$$\mathrm{F}\left|\left[f(t-h)+\varphi(t-\xi-h)\right]\right|_{-\infty}^{x+h} = \mathrm{F}\left|f(t)+\varphi(t-\xi)\right]\right|_{-\infty}^{x}$$

quindi

$$\frac{\mathrm{F}\left|\left[f(t-h)+\varphi(t-\xi-h)\right]\right|_{-\infty}^{x+h} - \mathrm{F}\left|\left[f(t-h)\right]\right|_{-\infty}^{x+h}}{\sigma} =$$

$$= \frac{\mathrm{F}\left|\left[f(t)+\varphi(t-\xi)\right]\right|_{-\infty}^{x} - \mathrm{F}\left|\left[f(t)\right]\right|_{-\infty}^{x}}{\sigma},$$

e passando al limite per h ed m tendenti a zero, resulterà

$$\mathrm{F}'\left|\left[f(t-h)\,,\,\xi+h\right]\right|_{-\infty}^{x+h} = \mathrm{F}'\left|f(t)\,,\,\xi\right]\right|_{-\infty}^{x} .$$

In modo analogo passando alle derivate successive si trova la relazione

$$\mathrm{F}^{(n)}\Big|\Big[\overset{x+h}{\underset{-\infty}{f(t-h)}}\,,\,\xi_1+h\,,\,\xi_2+h\,,\dots\,\xi_n+h\Big]\Big|=\mathrm{F}^{(n)}\Big|\Big[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}\,,\,\xi_1\,,\,\xi_2\,,\dots\,\xi_n\Big]\Big|\,.$$

Si dirà che una funzione Φ dipendente da $f(t)$ e da n parametri ξ_1, $\xi_2, \dots \xi_n$ soddisfa alle condizioni del ciclo chiuso, quando

$$\Phi\Big[\Big|\overset{x+h}{\underset{-\infty}{(t-h)}}\,,\,\xi_1+h\,,\,\xi_2+h\,,\dots\,\xi_n+h\Big]\Big|=\Phi\Big|\Big[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}\,,\,\xi_1\,,\,\xi_2\,,\dots\,\xi_n\Big]\Big|$$

onde il

Corollario I. *Se una funzione soddisfa alla condizione del ciclo chiuso vi soddisfano anche tutte le sue derivate.*

Abbiasi

$$\text{(I)}\qquad \mathrm{F}\Big|\Big[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}\Big]\Big|=\int_{-\infty}^{x}\mathrm{F}_1(x|\xi_1)\,f(\xi_1)\,d\xi_1+$$
$$+\frac{1}{1\,.\,2}\int_{-\infty}^{x}\int_{-\infty}^{x}\mathrm{F}_2(x|\xi_1\,,\,\xi_2)\,f(\xi_1)\,f(\xi_2)\,d\xi_1\,d\xi_2$$
$$+\cdots+\frac{1}{n!}\int_{-\infty}^{x}\cdots\int_{-\infty}^{x}\mathrm{F}_n(x|\xi_1\,,\,\xi_2\,,\dots\,\xi_n)\,f(\xi_1)\dots f(\xi_n)\,d\xi_1\dots d\xi_n+\cdots$$

in cui $\mathrm{F}_n(x|\xi_1\,,\xi_2\,,\dots\,\xi_n)$ è simmetrica rispetto a $\xi_1\,,\xi_2\,,\dots\,\xi_n$ e in valore assoluto inferiore a

$$\frac{n!\,.\,\mathrm{M}\varepsilon_1\,,\,\varepsilon_2\,,\dots\,\varepsilon_n}{\mathrm{R}^n\,.\,(1+x-\xi_1)^{1+\varepsilon_1}\,(1+x-\xi_2)^{1+\varepsilon_2}\dots(1+x-\xi_n)^{1+\varepsilon_n}}\,,$$

$\mathrm{M}\,,\varepsilon_1\,,\varepsilon_2\,,\dots\,\varepsilon_n\,,\mathrm{R}$, essendo numeri positivi. F sarà determinata e finita allorchè $|f(t)|<\mathrm{R}$ è continua, e avremo

$$\mathrm{F}^{(n)}\Big|\Big[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}\,,\,\xi_1\,,\,\xi_2\,,\dots\,\xi_n\Big]\Big|_{f(t)=0}=\mathrm{F}_n(x|\xi_1\,,\,\xi_2\,,\dots\,\xi_n)\,,$$

dunque, in virtù del corollario precedente, se F soddisfa alle condizioni del ciclo chiuso sarà

$$\mathrm{F}_n(x+h|\,\xi_1+h\,,\,\xi_2+h\,,\dots\,\xi_n+h)=\mathrm{F}_n(x|\xi_1\,,\,\xi_2\,,\dots\,\xi_n)$$

e quindi

$$\mathrm{F}_n(x|\xi_1\,,\,\xi_2\,,\dots\,\xi_n)=\mathrm{F}_n(x-\xi_1\,,\,x-\xi_2\,,\dots\,x-\xi_n)\,.$$

La proposizione reciproca è evidente onde il

Corollario II. *È necessario e sufficiente affinchè la funzione* (I) *soddisfi alle condizioni del ciclo chiuso che*

$$F_n(x|\xi_1, \xi_2, \dots \xi_n) = F_n(x-\xi_1, x-\xi_2, \dots x-\xi_n), \quad (n=1,2,\dots) \text{ [1]}.$$

7. Supponiamo ora che

$$\left| F' \left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}, \xi \right]\right| \right| < \frac{M}{1+(x-\xi)^{1+\varepsilon}},$$

M ed ε essendo quantità positive e che siano soddisfatte le condizioni affinchè

$$\text{(II)} \qquad \delta F \left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}} \right]\right| = \int_{-\infty}^{x} F' \left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}, \xi \right]\right| \delta f(\xi)\, d\xi$$

allora potremo dimostrare il

Teorema II. — *Se la derivata prima di* $F \left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}} \right]\right|$ *soddisfa alle condizioni del ciclo chiuso e* $F \left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}} \right]\right|_{f(t)=0}$ *è costante rispetto ad* x, *allora* $F \left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}} \right]\right|$ *soddisfa essa pure alle condizioni del ciclo chiuso.*

Infatti, posto

$$F \left|\left[\overset{x+h}{\underset{-\infty}{f(t-h)}} \right]\right| - F \left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}} \right]\right| = \Phi \left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}} \right]\right|$$

sarà

$$\Phi' \left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}, \xi \right]\right| = F' \left|\left[\overset{x+h}{\underset{-\infty}{f(t-h)}}, \xi + h \right]\right| - F' \left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}, \xi \right]\right| = 0,$$

quindi $\Phi \left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}} \right]\right|$ è indipendente da $f(t)$. Ma preso $f(t)=0$, $\Phi \left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}} \right]\right|_{f(t)=0}$ resulta nullo, qualunque sia x, per conseguenza Φ è sempre nulla, d'onde

$$F \left|\left[\overset{x+h}{\underset{-\infty}{f(t-h)}} \right]\right| = F \left|\left[\overset{x}{f(t)} \right]\right|$$

come si doveva dimostrare.

[1] Il principio del ciclo chiuso quale è enunciato nelle Memorie precedentemente citate è un caso particolare di questo corollario.

Teorema III. — *Se* $F\left|\left[\begin{matrix} x \\ f(t) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right|$ *soddisfa alle condizioni del ciclo chiuso e alle* (6) e (II) *e* $f(t)$ *e le sue derivate prime sono finite e continue, avremo*

$$\frac{dF}{dx} = \int_{-\infty}^{x} F'\left|\left[\begin{matrix} x \\ f(t) \\ -\infty \end{matrix}, \xi\right]\right| f'(\xi)\, d\xi\,.$$

Infatti

$$0 = F\left|\left[\begin{matrix} x+h \\ f(t) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right| - F\left|\left[\begin{matrix} x \\ f(t+h) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right| = F\left|\left[\begin{matrix} x+h \\ f(t) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right| - F\left|\left[\begin{matrix} x \\ f(t) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right| +$$

$$+ F\left|\left[\begin{matrix} x \\ f(t) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right| - F\left|\left[\begin{matrix} x \\ f(t+h) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right|$$

quindi

$$\frac{F\left|\left[\begin{matrix} x+h \\ f(t) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right| - F\left|\left[\begin{matrix} x \\ f(t) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right|}{h} = \frac{F\left|\left[\begin{matrix} x \\ f(t+h) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right| - F\left|\left[\begin{matrix} x \\ f(t) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right|}{h}$$

e passando al limite per $h = 0$

$$\frac{dF}{dx} = \int_{-\infty}^{x} F'\left|\left[\begin{matrix} x \\ f(t) \\ -\infty \end{matrix}, \xi\right]\right| f'(\xi)\, d\xi\,.$$

8. Abbiansi le funzioni

$$(7) \qquad F_1\left|\left[\begin{matrix} x \\ f(t) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right| = f_1(x)\,,\ F_2\left|\left[\begin{matrix} x \\ f(t) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right| = f_2(x)\,, \ldots\ F_n\left|\left[\begin{matrix} x \\ f(t) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right| = f_n(x)\,.$$

Noi possiamo da esse formarne infinite altre

$$(8) \qquad F_{i,s}\left|\left[\begin{matrix} x \\ f(t) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right| = F_i\left|\left[\begin{matrix} x \\ f_s(t) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right|$$

e così di seguito. È facile dimostrare il seguente:

Teorema IV. — *Se*

$$F_i\left|\left[\begin{matrix} x+h \\ f(t-h) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right| = F_i\left|\left[\begin{matrix} x \\ f(t) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right| \quad , \quad F_s\left|\left[\begin{matrix} x+h \\ f(t-h) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right| = F_s\left|\left[\begin{matrix} x \\ f(t) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right|$$

avremo anche

$$F_{i,s}\left|\left[\begin{matrix} x+h \\ f(t-h) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right| = F_{i,s}\left|\left[\begin{matrix} x \\ f(t) \\ -\infty \end{matrix}\right]\right|\,.$$

Infatti sarà

$$\mathrm{F}_s \Big| {}_{-\infty}^{x} [f(t)] \Big| = f_s(x)$$

$$\mathrm{F}_s \Big| {}_{-\infty}^{x} [f(t-h)] \Big| = f_s(x-h) .$$

Ma

$$\mathrm{F}_i \Big| {}_{-\infty}^{x+h} [f_s(t-h)] \Big| = \mathrm{F}_i \Big| {}_{-\infty}^{x} [f_s(t)] \Big|$$

quindi

$$\mathrm{F}_{i,s} \Big| {}_{-\infty}^{x+h} [f(t-h)] \Big| = \mathrm{F}_{i,s} \Big| {}_{-\infty}^{x} [f(t)] \Big|$$

come si doveva dimostrare.

È facile riconoscere che questa proposizione vale anche senza che sia soddisfatto il postulato della dissipazione dell'azione ereditaria. D'altra parte si riconosce che se $\mathrm{F}_1 , \mathrm{F}_2 , \ldots \mathrm{F}_n$ sono continue rispetto a $f(t)$ ed esse soddisfano al postulato dalla dissipazione dell'azione ereditaria vi soddisferanno anche le $\mathrm{F}_{i,s}$. Potremo quindi enunciare il

Corollario. *Il sistema delle funzioni* (7) *continue e che verificano alle condizioni del ciclo chiuso e di tutte quelle che possono ottenersene colle operazioni* (8) *formano un gruppo.*

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota XXV del Socio G. Ciamician e di P. Silber.

Autossidazioni IV.

Le esperienze che descriviamo in questo capitolo riguardano il contegno di alcuni acidi organici nell'ossidazione spontanea alla luce, senza l'intervento di altre sostanze. Recentemente C. Neuberg (¹) e A. Benrath (²) hanno pubblicato interessanti osservazioni sulla ossidazione di alcuni acidi alla luce in presenza di sali d'uranio e di sali ferrici. Di queste osservazioni abbiamo tenuto debito conto.

Gli acidi da noi studiati finora sono quasi esclusivamente ossiacidi, che si alterano alla luce in presenza di ossigeno senz'altri interventi, con relativa facilità. Abbiamo peraltro fatto qualche osservazione anche con gli acidi

(¹) Biochemische Zeitschrift, vol. 13, pag. 305 (1908). Vedi anche le esperienze di Fay, R. Meyer's, Jahrbuch der Chemie, 1906, pag. 504 e 508, e di Wisbar, L. Annalen, vol. 262, pag. 232.

(²) L. Annalen, vol. 382, pag. 222 (1911).

della serie grassa propriamente detta, ed abbiamo trovato che essi pure sono intaccati all'ossigeno alla luce sebbene offrano maggior resistenza. Di queste esperienze ancora incomplete diremo in altra occasione.

Acido lattico. — In tre matracci della capacità di 2 $^1/_2$ litri, pieni di ossigeno, vennero esposti alla luce dal 26 aprile al 1° novembre, in ciascuno 5 gr. d'acido lattico ordinario sciolto in 100 gr. d'aqua. I matracci chiusi alla lampada vennero sterilizzati prima dell'esposizione. Aprendoli si notò un lieve assorbimento; i matracci, oltre ad ossigeno rimasto in eccesso, contenevano *anidride carbonica.*

Il liquido, che aveva l'odore marcato di *aldeide acetica*, venne distillato. Nelle prime porzioni si accumulò l'aldeide, che fu riconosciuta per mezzo della p-nitrofenilidrazina. Il nitroidrazone, purificato dall'etere petrolico, dette aghi dorati che fondevano a 127°-128°. Hyde dà per questo composto il punto di fusione 128°,5 (¹).

Le porzioni successive del distillato contenevano *acido acetico*, che venne riconosciuto a sua volta per mezzo del sale argentico.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_2H_3O_2Ag$
Ag	64,30	64,66

Tanto Neuberg mediante i sali d'uranio, quanto Benrath con l'azione del cloruro ferrico, ottennero dall'acido lattico anidride carbonica ed aldeide. Come si vede, l'acido lattico è peraltro direttamente antossidabile alla luce, senza bisogno di ulteriori interventi.

Acido mandelico. — Appariva interessante di ricercare se questo acido da solo avesse un contegno analogo al lattico (²): lo ha difatti; solamente è da osservare che l'aldeide benzoica, in parte si ossida ulteriormente ad aldeide salicilica.

L'esposizione venne fatta, analogamente, in due matracci di 3 $^1/_2$ litri con 5 gr. di acido mandelico e 100 di acqua per ciascuno, dal 29 maggio al 1° novembre. Il contenuto dei medesimi dopo l'insolazione, è formato da un liquido giallo ed alquanta resina bruna. Aprendoli, si notò una decisa aspirazione; il gas residuo conteneva *anidride carbonica.*

Tutto il prodotto venne distillato con vapore acqueo ed il liquido passato (200 cc.) neutralizzato con carbonato sodico. Estraendo ora con etere ripetutamente e separatamente, si ha che nel primo estratto predomina l'*aldeide benzoica*, mentre i successivi sono più ricchi di *aldeide salicilica.* La prima venne riconosciuta anche mediante il suo semicarbazone, che pu-

(¹) Berichte, vol. 32, pag. 1813.
(²) Vedi Benrath, loc. cit., pag. 226.

rificato dall'alcool, fondeva a 216°. Thiele [1] dà per questo composto il punto di fusione 214°.

L'aldeide salicilica si manifestò col suo odore caratteristico e la reazione col cloruro ferrico. Acidificando poi il liquido ed estraendo nuovamente con etere si ebbe l'*acido benzoico*, che peraltro conteneva piccole quantità di *acido salicilico*: tanto è vero che facendo la reazione col cloruro ferrico, si ebbe il precipitato carnicino caratteristico dell'acido benzoico, ed il liquido filtrato appariva colorato in violetto.

Acido malico. — Di questo acido vennero esposti, in 5 matracci della capacità di 5 litri, 10 gr. sciolti in 200 d'acqua per ciascuno dei matracci, durante i mesi dal 3 maggio al 1° novembre. Aprendo i recipienti, si notò un eccesso di pressione dovuta all'anidride carbonica. Svaporando 25 cc. della soluzione che corrispondono a 1,25 gr. dell'acido impiegato, si ebbe un residuo fisso, seccato sull'acido solforico, di 0,6 gr.; però circa la metà dell'acido malico s'era trasformata per ossidazione alla luce in prodotti volatili.

Questi vennero determinati in due prove distinte. Anzitutto si distillarono 150 cc. del prodotto, corrispondenti a 7,5 gr. d'acido malico, fino a che il liquido che passava più non era acido. Il distillato richiese 23 cc. di soluzione normale di carbonato sodico per la sua completa saturazione. Questo liquido, ridotto a piccolo volume, venne precipitato con nitrato d'argento frazionatamente. Tutte le porzioni furono fatte cristallizzare dall'acqua e siccome annerivano, vennero bollite fino all'esaurimento della riduzione, che può essere considerata quale indizio della presenza di *acido formico*. Le singole frazioni dettero numeri corrispondenti al sale argentico dell'*acido acetico*.

	Trovato		Calcolato per $C_2H_3O_2Ag$
	prima	ultima	
Ag	64,15	64,23	64,66

In un'altra prova, il distillato raccolto venne sottoposto ad una seconda distillazione e diviso in due porzioni. La più volatile aveva odore di *aldeide acetica*, che potè essere isolata in forma del suo composto con la p-nitrofenilidrazina; il p-nitroidrazone ottenuto fondeva a 128-129°. Come già si disse, Hyde [2] trovò 128°,5. La porzione che restò in dietro, trattata anche essa con una soluzione acetica di p-nitrofenilidrazina, dette un abbondante precipitato, che fondeva a 180° e corrisponderebbe al p-nitrofenilidrazone dell'*aldeide formica*, il quale, secondo E. Bamberger, fonde a 181-182°.

La parte non volatile del prodotto, che conteneva tutto l'acido malico rimasto inalterato, dette anch'essa colla fenilidrazina e con la p-nitrofenil-

[1] L. Annalen, vol. 270, pag. 34.

[2] Loc. cit.

idrazina dei precipitati, ma il loro aspetto e la loro quantità non permisero uno studio ulteriore.

A. Benrath osservò che per azione del cloruro ferrico alla luce, l'acido malico si scinde segnatamente in aldeide ed anidride carbonica; e C. Neuberg notò coi sali d'uranio la formazione di acidi chetonici. Dalle nostre ricerche risulta dunque che l'acido malico senza altri interventi si ossida assai largamente e profondamente per azione della luce.

Acido tartrico. — L'esposizione venne fatta in parecchie bottiglie da 5 litri piene d'ossigeno, contenenti ciascuna 20 grammi di acido tartrico e 100 d'acqua, dal 13 febbraio al 1° novembre.

Aprendo i recipienti, si notò eccesso di pressione, dovuta ad *anidride carbonica*. Il contenuto di 8 bottiglie venne trattato senz'altro con acetato di fenilidrazina, che determinò dopo qualche tempo la formazione d'un abbondante precipitato cristallino di colore rossastro, che pesava 28 grammi. Esso venne lavato a freddo con alcool: si ha così un residuo colorato in giallo-aranciato il quale per mezzo del benzolo potè, con ripetute cristallizzazioni, esser scisso in due prodotti.

La parte meno solubile, purificata ulteriormente dall'alcool, si presentò in prismetti colorati in rosso-bruno, che fondevano a 208-209°. Il composto è l'*osazone dell'acido piruvico*, descritto per la prima volta da Will [1] nel trattamento del collodione con alcali, e poi dal Nastvogel [2]; è stato ottenuto anche dal Neuberg [3], dai prodotti di ossidazione dell'acido aspartico e dell'acido malico coll'intervento di sali d'uranio.

Quest'ultimo autore dà il punto di fusione 206-207°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{14}O_2N_4$
C	63,95	63,83
H	5,41	5,00
N	19,96	19,85

Ne abbiamo preparato anche il sale sodico, che si presentò in aghi larghi giallo-aranciati, dal punto di fusione 239°.

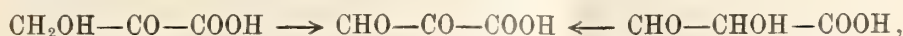
Analisi:

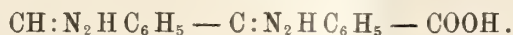
	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{13}O_2N_4.Na$
Na	7,18	7,56

Sulla indole dell'acido, da cui proviene l'osazone ora descritto, non ci si può esprimere con certezza senza averlo esaminato allo stato libero. I tentativi da noi fatti in proposito non ebbero buon esito: a noi pare più pro-

(1) Berichte, vol. 24, pag. 413.
(2) L. Annalen, vol. 248, pag. 87.
(3) Loc. cit., pagg. 308 e 318.

babile che si tratti dell'acido aldeidochetonico, piuttosto che non di quelli ossidrilici:

$$CH_2OH—CO—COOH \longrightarrow CHO—CO—COOH \longleftarrow CHO—CHOH—COOH,$$

che devono dare naturalmente lo stesso osazone:

$$CH:N_2HC_6H_5 — C:N_2HC_6H_5 — COOH.$$

La parte più solubile dell'osazone greggio, purificata dall'etere e poi dal benzolo, si presentò in fogliette gialle dal punto di fusione 175°. Il composto è l'*osazone del gliossale*, che, secondo E. Fischer, fonde a 177° (1).

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{14}N_4$
C	70,53	70,59
H	6,27	5,88
N	23,35	23,53

I due prodotti si formano in quantità pressochè uguali. Per verificare se, oltre a questi, fossero contenuti nello osazone greggio altri corpi, abbiamo esaminato tutti i liquidi rimasti indietro nelle operazioni ora descritte. Dopo avere evaporato i solventi, si trattò il residuo con carbonato sodico. Estraendo con etere, si ebbe dall'estratto nuovamente l'osazone del gliossal. Le soluzioni alcaline acidificate con acido solforico, dettero un precipitato, che fu riconosciuto non essere altro che l'osazone dell'acido ossipiruvico. Oltre a questi, non abbiamo potuto osservare la presenza di altri prodotti all'infuori di *acido formico*.

A. Benrath per azione del cloruro ferrico ottenne dall'acido tartrico: aldeide formica, gliossale ed acido gliossilico. C. Neuberg coll'intervento di sali d'uranio: gliossale ed acidi chetonici non ulteriormente determinati.

Acido citrico. — In due matracci di 2 $^1/_2$ litri vennero esposti in ciascuno, dal 14 maggio al 1° novembre, 5 grammi dell'acido in 100 d'acqua. I matracci vennero sterilizzati in stufa dopo essere stati riempiti e saldati.

Aprendoli, si notò un leggero eccesso di pressione dovuto ad *anidride carbonica*, e si avvertì intenso l'odore di *acetone*. Questi sono i due soli prodotti di ossidazione spontanea, che noi abbiamo potuto riconoscere.

L'acetone venne isolato nel distillato per mezzo della p-bromofenilidrazina. Il p-bromoidrazone ottenuto, fondeva a 92° e si presentava, purificato dall'etere petrolico, in grandi squame seriche quasi prive di colore. Neufeld (2) dà per questo composto il punto di fusione 93°.

(1) Berichte, vol. 26, pag. 96.
(2) L. Annalen, vol. 248, pag. 95.

Tanto Seekamp [1] per mezzo del nitrato d'uranio, quanto Benrath [2] col cloruro ferrico, osservarono la stessa scomposizione.

Acido chinico. — Era interessante di vedere se anche questo ossiacido, di natura così speciale, fosse autossidabile alla luce. Lo è realmente; ed i prodotti di ossidazione sono di quelli già altrimenti ottenuti nei trattamenti artificiali: *idrochinone* ed *acido protocatecico.*

In 6 matracci da 3 litri, contenenti ciascuno 5 grammi d'acido chinico in 50 d'acqua, sterilizzati in stufa, venne fatta l'esposizione dal 13 maggio al 1° novembre.

Aprendo i palloni, si notò una lieve aspirazione; il prodotto, un liquido colorato in rosso-brunastro, venne estratto con etere e si ebbe così una massa cristallina, colorata in bruno: soltanto 1,8 grammi dai 30 grammi impiegati. Per l'ulteriore esame, la si riprese con una soluzione di carbonato sodico, e si trattò nuovamente con etere. Il piccolo residuo ottenuto dalla soluzione eterea, purificato dal benzolo, si presentava in aghetti bianchi, che fondevano a 169°. È questo appunto il punto di fusione dell'*idrochinone*, di cui il prodotto aveva tutte le proprietà: riduceva il nitrato argentico, il liquore di Fehling, e dava, ossidato con cloruro ferrico, chinone.

Dalla soluzione alcalina si ottenne invece, acidificando ed estraendo con etere, l'*acido protocatecico*, che venne purificato dall'acqua con nero animale. Fondeva a 197° [3].

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_6O_4 + H_2O$	Calcolato per $C_7H_6O_4$
H_2O	10,49	10,47	—
C	48,71	—	48,84
H	4,49	—	4,65

Esso dava la ben nota reazione col cloruro ferrico ed il carbonato sodico.

Le reazioni possono essere espresse nel seguente modo:

$$\underset{\text{acido chinico}}{C_6H_7(OH)_4 . COOH} + O = \underset{\text{idrochinone}}{C_6H_4(OH)_2} + CO_2 + 3\,H_2O$$

$$\underset{\text{acido chinico}}{C_6H_7(OH)_4 . COOH} + O = \underset{\text{acido protocatecico}}{C_6H_3(OH)_2COOH} + 3\,H_2O$$

Di queste due reazioni prevale la seconda.

[1] Ibid., 278, pag. 373.
[2] Ibid., 382, pag. 226.
[3] Vedi Beilstein, II, pag. 1739.

Vogliamo ancora aggiungere che non si può escludere che nella ossidazione dell'acido chinico si sia formato anche il *chinone*, perchè è ben noto quanto questo corpo sia alterabile alla luce.

Acido piromucico. — Abbiamo voluto studiare il comportamento di questo corpo, come un primo esempio di un acido non saturo, ciclico per ossigeno. Diremo subito che si forma la *semialdeide dell'acido maleico*, CHO—CH═CH—COOH, che prima Limpricht [1] e poi meglio H. Fecht [2] ottennero per trattamento dell'acido piromucico con bromo in soluzione alcalina.

Abbiamo esposto 4 matracci di 2 $^1/_2$ litri pieni d'ossigeno contenenti ciascuno 5 grammi dell'acido e 100 d'acqua, dal 24 maggio al 1° novembre. Aprendo i matracci, si notò lieve aspirazione; il gaz conteneva *anidride carbonica*. Il liquido colorato debolmente in giallo riduce il liquore di Fehling; bollito con barite, dà, come osservò Limpricht, un precipitato giallo; colla fenilidrazina, un abbondante precipitato giallo.

Concentrandolo a pressione ridotta, si ottiene un distillato acido, che non precipita colla fenilidrazina; esso riduce a caldo il nitrato d'argento e però è probabile che contenga acido formico.

Per separare l'aldeide prodottasi nell'autossidazione, ci siamo serviti dell'*idrazone* e dell'*ossima* descritti dal Fecht. Trattando il liquido primitivo dopo averlo concentrato, con fenilidrazina, si ottiene subito un precipitato giallo-aranciato che, seccato nel vuoto, pesava 2,8 grammi, da 5 grammi d'acido piromucico. Nel carbonato sodico non si scioglie completamente; la parte insolubile è un lieve residuo colorato in rosso-aranciato. Il prodotto principale, riottenuto dalla soluzione alcalina, venne purificato dal benzolo. Si ebbero cristalli lanceolati, colorati in giallo, che fondevano a 157°. Fecht dà il punto di fusione 158-159°. Non ostante ripetute purificazioni dal benzolo, non si ebbe all'analisi numeri sufficientemente esatti.

	Trovato		Calcolato per $C_{10}H_{10}O_2N_2$
N	14,13	14,20	14,74

Però abbiamo voluto preparare, pel confronto diretto, il composto ottenuto seguendo la prescrizione del Fecht, ed ebbimo un prodotto, che fondeva pure a 157° e, mescolato al nostro, non ne abbassava il punto di fusione.

Tuttavia, per maggiore sicurezza, ci sembrò desiderabile di separare la aldeide anche in forma dell'*ossima*. Al liquido primitivo, ridotto per concentrazione a bassa pressione ad un quarto del suo volume, abbiamo aggiunto una soluzione di cloridrato d'idrossilammina (3 grammi). Dopo qualche tempo si separarono mammelloncini colorati lievemente in giallo (1,3 gr.).

[1] L. Annalen, vol. 165, pag. 285 (1873).
[2] Berichte, vol. 38, pag. 1272 (1905).

Dal filtrato si ottenne, per estrazione con etere, dell'altro prodotto, che potè essere facilmente liberato dall'acido piromucico rimasto inalterato per mezzo del benzolo, in cui l'ossima non si scioglie neppure a caldo. Quest'ultima venne infine purificata dall'etere. Si ebbe così una massa bianca cristallina, che deflagra verso i 130°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_4H_5O_3N$
C	41,92	41,73
H	4,73	4,35
N	12,31	12,17

Infine, seguendo le indicazioni di Fecht, abbiamo trasformato l'ossima nell'etere dimetilico dell'acido fumarico (trasformazione di Beckmann), che fonde a 102°.

Acido cinnamico. — In 4 bottiglie da 5 litri vennero esposti complessivamente 40 grammi di questo acido con 200 d'acqua, dal 25 aprile al 9 dicembre. Il loro contenuto era formato da un liquido colorato in giallognolo e di una massa cristallina brunastra.

Quest'ultima venne separata per filtrazione: essa era formata dall'acido rimasto inalterato e dal polimero, *acido α-trussilico*, dal punto di fusione 277-278°, che tanto noi (¹) quanto Riiber (²) osservammo formarsi dall'acido cinnamico alla luce. Da 10 grammi di acido cinnamico ne ottenemmo 6,5 grammi.

Il filtrato conteneva *aldeide benzoica*, che venne separata in forma dal suo fenilidrazone dal punto di fusione 152°, ed inoltre *acido benzoico* ed *acido formico*.

***

Cogliamo questa occasione per fare alcune osservazioni intorno ad un lavoro del dott. Giuseppe Inghilleri, pubblicato circa due anni fa, che tratta di una sintesi di materie zuccherine (sorbosio) alla luce (³). Siccome ci parve che il detto lavoro contenesse alcune inverosimiglianze, lo abbiamo subito rifatto per nostra curiosità, ma senza attribuirvi altra importanza. Ora peraltro vediamo che i risultati dell'Inghilleri sono ricordati nella letteratura fotochimica e riportati anche in un recente trattato di chimica biologica (⁴); crediamo però necessario di rendere noto che noi non li abbiamo potuti confermare.

(¹) Vedi la nostra VI Nota. Questi Rendiconti, vol. 12, II, pag. 529 (1903).

(²) Berichte, vol. 35, pag. 2908. Vedi anche I. Bertram e R. Kürsten, Berichte, Ref., vol. 28, pag. 387 (1895).

(³) Zeitschrift für physiologische Chemie, vol. 71, pag. 105 (1911).

(⁴) Victor Grafe. Einführung in die Biochemie, 1913, pagg. 34 e segg.

Noi abbiamo ripetuto l'esperienza descritta dall'Inghilleri, esponendo alla luce 200 cc. di formalina al 40 °/₀ e 12 grammi di acido ossalico cristallizzato, in due tubi, dal 26 maggio al 1° novembre; ma non abbiamo ottenuto che 0,4 grammi di un residuo gommoso, quale si ha pure, sebbene in minore quantità, per completo evaporamento della formalina del commercio.

Anche questa volta vogliamo ricordare l'aiuto prestatoci dal dottore G. B. Bernardis.

Geologia. — *La zona serpentinosa della Liguria occidentale.* Nota I del Socio Carlo De Stefani.

La regione che esamino è situata fra Scrivia e Polcevera ad est, Bormida e Letimbro a ovest, il mare a sud, la valle del Pò a nord.

Le roccie serpentinose della Liguria occidentale erano state fin dal 1846 attribuite dal Pareto al terziario insieme con quelle del rimanente Appenino, opinione seguìta da altri, e anche da me, fino a che nel 1883 Issel e Mazzuoli [1] con un accurato studio compiuto nel versante destro della valle di Polcevera sostennero che le Serpentine e le rocce concomitanti situate a ponente dei calcari triassici erano più antiche di quelle veramente eoceniche situate a levante, e più antiche dei calcari. Come avviene, specialmente in geologia, quando autorevoli scrittori emettono una nuova opinione con sussidio di replicate osservazioni locali, accettai io pure quest'ultima opinione, non si però che col tempo si venissero formando in me dei dubbî, parziali da prima, poi sempre crescenti, fino a che fui indotto ad una convinzione diversa ed a tornare all'opinione antica del Pareto.

Ne dò ora le ragioni, adducendo una serie di spaccati, secondo i miei appunti.

Intanto nel 1911 Termier e Boussac [2] pubblicarono su queste regioni una Nota nella quale sostennero:

1° Gli affioramenti del Trias fra Sestri Ponente ed Isoverde rappresentano i resti di un anticlinale.

2° La zona delle pietre verdi ad ovest e ad est dei medesimi appartengono ad un medesimo terreno solo diversamente metamorfosato.

3° La zona della valle Polcevera rappresenta una serie comprensiva di terreni post-triasici.

---

[1] L. Mazzuoli ed A. Issel, *Nota sulla zona di coincidenza delle formazioni ofiolitiche eocenica e triasica della Liguria occidentale* (Boll. R. Com. geol., 1884, n. 2).

[2] P. Termier et J. Boussac, *Sur l'existence dans l'Appennin Ligure au nord-est de Gênes d'un passage latéral de la série christallphyllienne dite des schistes lustrés à la série sédimentaire ophiolitique de l'Appennin* (C. R. Acc. des Sc., Paris, tome 152, pag. 1361, 1811).

Che questa ultima zona sia post-triasica non è una novità: solo i due autori non la ritengono tutta eocenica.

Nella prima e nella seconda proposizione convengo pienamente, salvo lieve modificazione alla prima.

Il Franchi ha di poi riesaminato la questione ma non la definisce in modo sicuro ([1]).

Premetto un cenno sui calcari triassici e sulle rocce silicee che direttamente li sorreggono, accettando per queste la successione stabilita da Issel, Rovereto e Zaccagna per tutta la Riviera di Ponente.

Queste rocce che appaiono alla base dei calcari triassici sono: Quarziti, Anageniti, Puddinghe silicee, inferiormente alternanti con galestri verdi e rossi o filladi molto alterate. I citati Autori le attribuiscono, sebbene non con piena sicurezza, al Trias inferiore, perchè a Castagnabanca, fuori della regione da me presa in esame, fu trovata una, bivalve ritenuta *Myacites fassaensis* prima, *Estheria*? poi.

In Provenza a Hyères ed ai Six Fours secondo il Bertrand e altri i grossi banchi di Quarzite formano la parte superiore del sistema delle Filladi e sottostanno al Permiano fossilifero: secondo la carta geologica di Francia invece essi vi sovrastano. Nell'Appennino toscano Puddinghe e Quarziti abbastanza somiglianti, si trovano nel Monte Pisano, dove costituiscono il tipo del così detto *Verrucano*, soltanto sotto il Carbonifero superiore ([2]). Alcuni strati di Puddinga, però alquanto diversi, nella Valle della Bormida in Liguria si trovano sotto il Carbonifero medio. Nelle Alpi Apuane, p. e. nel Monte Corchia e nel pizzo d'Uccello, rocce litologicamente identiche, le quali in antico erano qualificate per Porfido, si trovano, come in Liguria, immediatamente alla base del Trias e potrebbero pur esse attribuirsi al Trias inferiore; ma solo in via di ipotesi, perchè al di sotto succedono immediatamente rocce del Siluriano medio: non si sa quindi se sotto il calcare Triassico Apuano sieno rappresentati pure strati del Permiano e del Carbonifero o del Devoniano,

([1]) S. Franchi, *Relazioni preliminari sulla campagna geologica dell'anno 1911* (Boll. R. Com. geol., vol. XLIII, 1912, pag. 41). Egli, e così le carte più recenti del Comitato geologico attribuiscono le pietre verdi situate ad ovest dei calcari triassici al secondario, escluso il trias inferiore, quindi le ritengono non più sottoposte ai calcari come Issel e Mazzuoli, ma sovrapposte. Infatti lo sono, ma vedremo che non si possono distinguere dalle pietre verdi eoceniche situate ad est.

([2]) Dove la puddinga del *Verrucano* del Monte Pisano è sciolta e disgregata come a Cucigliana essa ha componenti e caratteri identici a quella della Liguria occidentale supposta triassica. Solo contiene in più Tormalinite in straterelli alternanti col Quarzo, spostati e scontorti prima di diventare ghiaie. Le ghiaie quarzose Pisane e Liguri derivarono probabilmente dallo sfacimento d'un granito, come simili ghiaie dei Lidi di Capo Corso. I banchi del *Verrucano* Pisano stanno sotto il Carbonifero Stefaniano e sopra Quarziti con bivalvi d'incerta classificazione, probabilmente Devoniane, che andrebbero paragonate con quelle, pure incerte, di Castagnabanca in Liguria.

quali si trovano nel Monte Pisano ed all'Isola d'Elba, e d'altra parte i calcari Triassici sembrano posare con trasgressione stratigrafica sopra rocce più antiche, come avviene dell'Infralias, e talora mancano completamente fra le rocce antiche e quelle più recenti di essi.

Nel dir ciò io mi fondo sull'osservazione diretta degli strati e dei fossili, del resto già noti.

Pur provvisoriamente accetto l'attribuzione al Trias inferiore delle Quarziti e delle altre rocce sottostanti direttamente ai calcari triassici di Liguria.

Fossili, tra Genova e Savona non ne ho trovati; soltanto sulla superficie degli strati delle Filladi cloritose ad Arenzano ho trovato una rete di tali impronte da dare idea di quelle dell'*Helminthoidea labyrinthica* Heer; ma simili impronte si trovano i tutti i terreni pure antichi ed io le trovai anche nel Paleozoico del Monte Pisano; d'altra parte gli strati di Arenzano sono così alterati che io non mi fido troppo neppure di affermare che veramente si tratti di impronte organogeniche.

Compaiono le dette Quarziti e Filladi fra Savona e Genova, in pochissimi strati, a Voltaggio, ad Arenzano.

I calcari triassici nella presente regione si possono così distinguere, cominciando dal basso:

1. Calcari compatti cerulei, chiari, alquanto magnesiaci, che io pel primo ([1]) notai essere identici ai *Grezzoni* i quali stanno alla base della formazione marmifera nelle Alpi Apuane.

2. Calcari cerulei scuri, compatti, sottilmente stratificati, talora con qualche strato siliceo, spesso molto schistosi, scuri.

3. Calcari terrosi, brecciosi, con frammenti di calcare compatto scuro e di schisti verdognoli.

I primi rispondono al *Muschelkalk*, come attesta la serie dei fossili, sebbene per lo più difficili ad aversi ben conservati, nelle Alpi Apuane. In Liguria, a ponente di Savona, nell'isola di Bergeggi, trovai sicuramente la *Retzia trigonella* Münst., con altri Brachiopodi, con *Gyroporellae*, *Dactlyloporae*, Encrini. Nella regione che ora consideriamo quasi può dirsi che i fossili manchino, ad eccezione di minute foraminifere mal conservate, quasi ovunque presenti. Nel Bric del Gazo, a levante, negli strati più schistosi e più scuri trovai delle piccole *Gyroporellae* diverse da quelle di Carcaraia nelle Alpi Apuane, e nel calcare chiaro indizî di Crinoidi, come a Cogoleto,

([1]) C. De Stefani, *Sulle serpentine italiane* (Atti del R. Ist. Veneto, serie VI, vol. II, Venezia, 1884), pag. 8, in nota; *L'Appennino fra il Colle dell'Altare e la Polcevera* (Boll. Soc. geol. italiana, VI, pag. 261), 1887; *I grezzoni triassici nell'Appennino Ligure e nelle Alpi Marittime* (Processo verbale della Società toscana di scienze naturali 13 novembre 1887, pag. 8).

oltre alle solite indeterminate foraminifere che ho trovato anche sull'Iso, a Cogoleto e quasi per tutto.

Il Franchi ai Torbi trovò univalvi; il Rovereto rammenta altrove delle *Diploporae*. Nei Grezzoni formanti ghiaie entro i conglomerati oligocenici trovai parecchi Gasteropodi a Celle, e congerie di grossa *Gyroporella* cfr. *triasina* Sch. a Celle e alla Sella sul Letimbro.

I calcari cerulei schistosi rispondono bene ai calcari cerulei con selce ed ai *Bardigli*, talora schistosi, delle Alpi Apuane. Questi alla Cappella presso Seravezza e nell'Alpe di Tenerano contengono grossi *Megalodus*; alla Cappella pure grandi *Pseudomelaniae* e resti di Sauriano. Li attribuisco perciò al *Dachstein* al Trias superiore. Anche Termier e Boussac, con singolare concordanza, però in base ad osservazioni da essi fatti nelle Alpi francesi, li attribuiscono alla medesima età.

Calcari terrosi, brecciosi, nelle Alpi Apuane se ne trovano a parecchi livelli specialmente alla base degli schisti del Trias superiore, e sopra questi alla base dell'Infralias. Nell'Appennino Ligure essi coprono direttamente gli altri calcari triassici e andranno attribuiti in generale al Trias superiore, senza escludere che in qualche caso giungano all'Infralias.

Nelle Alpi Apuane la serie triasica si chiude con altri strati di schisti lucenti, quarzosi, sericitici, i quali mancano in quei luoghi che ora esaminerò, ma probabilmente compaiono sopra i calcari triassici più ad occidente, a nord di Sestri Ponente, ad Arenzano, forse anche a Bergeggi dove altra volta, fidandomi della comune attribuzione delle Filladi ad età antica, ritenni che esistesse un rovesciamento, da altri poi interpretato come una faglia della quale non si vede traccia.

Ed ora passerò ad indicare i rapporti stratigrafici notati fra i calcari triassici e le rocce che direttamente li ricoprono. In tutto il resto della regione fino a Savona ed alla Bormida i calcari triassici stanno sottoposti alle medesime rocce; ma siccome le chiavi dell'età precisa là non si troverebbero, così, non ne parlerò quì.

La regione esaminata è come un quadrato. Nel lato orientale parallelamente alla Polcevera ed alla Scrivia si estendono in gran numero e con grande regolarità allungate sul meridiano le ellissoidi di calcare triassico fra Voltaggio a nord, il mare a sud. Qualche altro lembo sta lungo il mare, e qualche altro isolato sta nel mezzo o presso il lato occidentale.

Comincerò dal lembo più settentrionale del lato est, da Voltaggio.

Voltaggio.

A Voltaggio sulla sinistra del Lemmo sono alcuni piccoli lembi riconosciuti triassici da Issel e Mazzuoli ed ora anche dal Sacco, nel Bric Brogie, al Lago, ed al Castello di Voltaggio. Sono costituiti da Grezzone interamente isolato in mezzo a terreni schistoso-argillosi eocenici. Quello del Castello

posa sopra Quarziti compatte, verdi, a sottili strati, quasi verticali, diretti da nord-est a sud-ovest, del Trias inferiore, piritifere, e ciò che sul principio a qualche geologo lasciava luogo a dubbî, si è lo strettissimo suo rapporto coi calcari più recenti, eocenici immediatamente sottostanti alle Serpentine. In ispecie nella cava dalla parte di Voltaggio il *Grezzone* pende di circa 20° a S. 50 O.; mentre il calcare terziario in strati non molto alti e poco metamorfosati sta sovrapposto nelle parti più elevate e più esterne, con grande discordanza, sebbene alcune piegature abbiano implicato e strette insieme ambedue le rocce. Quest'ultimo calcare è disposto a cupola secondo la curva della massa sottostante. Sul confine trovasi una formazione di magnesite e di steatite. Presso le superfici di contatto la magnesite penetra brevemente alcune spaccature del calcare triassico ma poi anche più in basso molte volte ricopre di sottile patina candidissima e fina le spaccature. Qualche cosa di simile vidi all'esterno di una delle cave di *Grezzone* a Cogoleto presso il contatto con le rocce serpentinose sovrastanti. È palese secondo me la origine della Magnesite per via di acque che si provvidero di silicato di magnesia nelle sovrastanti e contigue serpentine e steatiti e lo distribuirono nel *Grezzone* in età recente, dopo che vi si erano formate le fessure. Il calcare triassico del resto non è alterato. È a notarsi che in prossimità di quei calcari triassici, come di quelli screziati probabilmente nummulitici dei quali dirò poi, di sotto alle alluvioni, o direttamente, escono le acque termo-minerali solfuree, probabilmente mineralizzate dalle piriti che si trovano nelle sottostanti quarziti del Trias inferiore.

Isoverde (fig. 1, 2, 3).

Quivi i calcari triassici formano un domo, o cupola ben distinta, non già un sinclinale come figura una carta del Baldacci.

La parte interna della cupola è formata dai *Grezzoni* del Trias medio, chiari, compatti, magnesiaci, in strati sufficentemente distinti, alternati a volte con sottili strati scistosi gialli, ma sovente screpolati da grosse fessure, o brecciosi, inferiormente pieni di vene domolitiche, senza fossili, salvo traccia di foraminifere: vi alterna qualche straterello di schisto giallo.

La periferia è costituita, salvo al ponte dell'Officina elettrica sul Rio di Prato Leone dove sono ridotti a pochissima altezza, da calcari di colore ceruleo cupo, alquanto ceroidi, molto schistosi, paragonabili non già al Retico ma al *Bardiglio* triassico delle Alpi Apuane (fig. 1, 3). Essi sono perfettamente concordanti col *Grezzone* quando si distinguano in questo i veri strati a contatto, non già le fessure trasversali che li dissimulano: all'esterno, in ispecie nel lato orientale, gli strati del *Bardiglio* sono di sovente molto contorti.

Lungo la periferia occidentale la parte schistosa, sotto forma di scisto plumbeo o di fillade scura quasi carboniosa (fig. 3), predomina sul calcare.

Nell'estremo sud-ovest sul Rio che viene da Prato Leone il *Bardiglio* passa in parte ad un calcare ceroide molto schistoso (fig. 2) che si potrebbe ritenere equivalente alla zona principale dei marmi delle Alpi Apuane la quale sta appunto fra Grezzoni e Bardigli o Calcari con selce. Ivi il calcare ha molte fessure e sulla sinistra del torrente, a monte della Fornace superiore vi si nota un profondo pozzo verticale, donde le acque si debbono perdere per scaturire altrove.

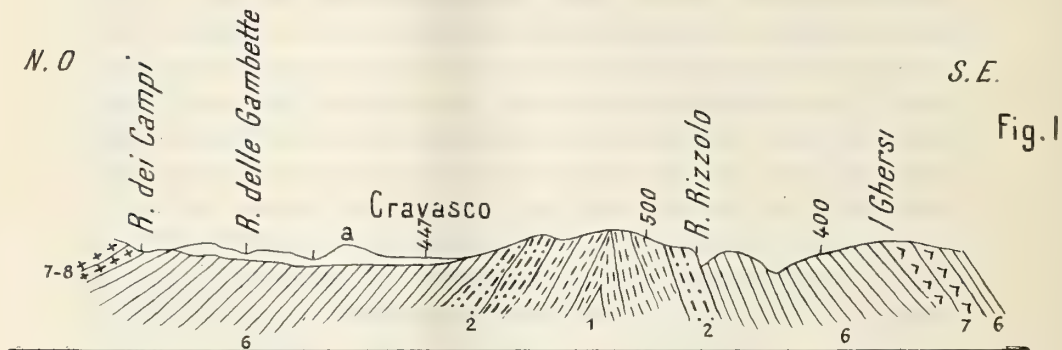
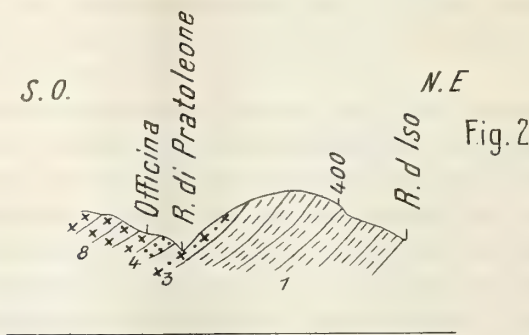
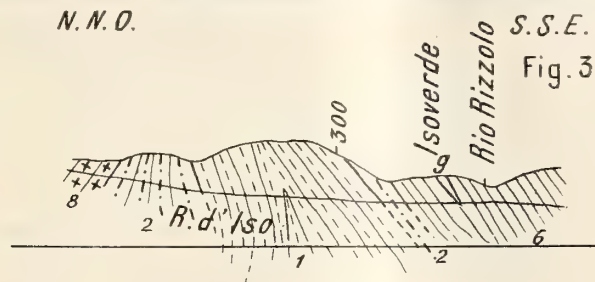
Fig. I

I calcari formano dunque una ellissoide, usando questa parola nel senso che le dànno i geologi, con asse maggiore diretto da est nord-est ad ovest

Fig. 2

sud-ovest, traversata dall'Iso. La struttura periclinale, pur notata da Termier e Boussac, è ben visibile ogni intorno, e lungo l'Iso quasi a metà dell'ellissoide si scorge la disposizione anticlinale. Per la natura litologica l'ellissoide calcarea sopravanza morfologicamente assai rispetto alle rocce friabili circostanti, e se ne vede nettamente la volta resecata dalla denudazione.

Lungo l'Iso (fig. 3) nel lato occidentale dell'ellissoide i *Grezzoni* presso il loro confine superiore pendono 45° a E. 20° S., nella parte più interna pendono ancora di 58° a E. 50° S. Lungo il Rio di Prato Leone (fig. 2), sulla cui destra i *Grezzoni* occupano solo pochi metri quadrati sul viottolino

a valle della casa Noncian, nell'estremo sud-ovest dell'ellissoide, scendono di 45° a S. 10° O.

I *Bardigli* ed i calcari ceroidi in strati ben distinti, soltanto nella parte settentrionale più alta del poggio calcareo scendono di 50 a 60° verso S. 10 E. (fig. 1). Nel lato orientale, pur sempre sull'Iso, verso Isoverde (fig. 3), pendono 45° a sud; sulla sinistra del Rio di Prato Leone a valle

del Ponte dell'Officina elettrica (fig. 2) hanno pendenze di 25° a S. 10 O., e più a monte, sopra la Fornace superiore, i calcari schistosi alquanto ceroidi pendono ad ovest 10 a O. 10 S.

Spiegazione dei segni

1 Grezzone. *Trias medio*
2 Bardiglio. *Trias superiore*
3 *Calcari ceroidi* „
4 *Schisti e calcari terrosi* „ „
5 *Brecciole di calcare grigio* — *Infralias*
6 *Schisti, Calceschisti, Arenarie, Calcari. Eocene superiore*
7 *Serpentine, Lherzoliti.* „ „
8 *Diabasi* „ „
9 *Tufi serpentinosi. g. Tufi gessificati*
a *Alluvioni*

Scala di 1: 25000

Risalendo lungo il lato nord-ovest sull'Iso, verso Casa Buzzano, pendono ad ovest. Nell'estremo sud orientale sul Rio di Prato Leone chiudono l'ellissoide, e sono coperti da strati alti pochi metri di calcare giallastro terroso scistoso (fig. 2), con piccole e sottili lenti di schisto verde, come a Cogoleto, identici a quelli che in più tratti delle Alpi Apuane chiudono la serie dei calcari triassici e stanno immediatamente sotto od in mezzo agli scisti del Trias superiore.

Le rocce successive per età ai calcari non coprono la cupola sorpassandola da una parte all'altra; però la cingono tutta con inclinazione periclinale. A levante (fig. 1, 3) è estesissima serie di schisti argillosi, lucenti, neri, plumbei, scuri e giallastri, a strati per lo più molto contorti, traversati da frequenti ed intricate vene di calcite, accompagnati talora da strati scistosi calcarei, quasi veri Calceschisti, e raramente da sottili strati di arenarie scistose o durissime come la *Pietraforte* dei Toscani. Contengono banchi scarsi di Diabasi e di Gabbri; ma più Saxoniti a Olivina ed Enstatite, impropriamente dette Lherzoliti, e Serpentine (il così detto marmo Polcevera verde), coi rispettivi Tufi (Oficalce, Spilite), che sono molto frequenti: però i banchi o lenti si ripetono a poche riprese, non sono continui e non hanno grandi altezze. I più alti e più estesi si trovano nella parte settentrionale alla Pietra Lavezzara e lungo l'alta Polcevera. Banchi di Tufo calcareo-serpentinoso ristrettissimi per ampiezza e per altezza si notano nel livello inferiore poco sopra i calcari triassici a Isoverde dietro la chiesa sul torrente Rizzolo e poco sotto le case popolari lungo l'Iso, e presso a poco nella stessa situazione sulla destra del Rio di Prato Leone sotto il piano del Gallaneto. Il lembo calcareo-serpentinoso dietro la chiesa d'Isoverde è convertito in Gesso (fig. 3), probabilmente per opera di qualche sorgente minerale uscente presso i calcari, ora cessata, pari a quelle che tuttora sorgono dappresso ai calcari di Voltaggio.

Le rocce sedimentarie da questo lato sono per lo più poco alterate ed hanno aspetto relativamente recente. Le pendenze sono in generale verso est, a ridosso cioè dei calcari triassici; anzi, più dappresso a questi, p. e. alla Campana sotto la via provinciale di Voltaggio pendono, coerentemente ad essi, fin di 50° a est 20 sud. Deviazioni locali limitate sono, naturalmente, data la contorsione degli strati, frequentissime. P. e. presso S. Gottardo hanno inclinazione di 60° a nord 10 est. Verso il Gallaneto diventano fino orizzontali.

Questi medesimi schisti lucenti girano intorno alla parte settentrionale dell'ellissoide triassica sotto Cravasco fino all'Iso (fig. 1) e ben li videro il Sacco e il Rovereto. Forse conterranno qualche sottile banco di Serpentina; ma quelli che Sacco segna quà e là verso l'Iso, mi parvero in gran parte massi grandiosi di roccia Diabasia franata dalle pendici del M. Taccone. Gli strati pendono a nord-ovest con angoli forti, coprendo l'ellissoide triassica, e terminano all'Iso quasi a mo' di ampio cuneo. L'estesa conca alluviale di Gravasco (fig. 1) nasconde gl'immediati rapporti con le rocce verdi. Dubitai io pure da prima come il Sacco che la conca fosse riempita da materiali morenici scesi dai Monti Lecco (1072 m.) e Taccone (1113 m.), ma non ne trovai indizî, e ritengo si tratti di semplici alluvioni accumulate per il facile sfacimento cui vanno soggetti gli schisti testè indicati e per lo strozzamento che la barriera calcarea oppose alle acque scendenti a formare il Rio d'Iso.

Ad ogni modo le rocce verdi che costituiscono il fondo del torrente sotto la conca e le pendici sovraincombenti ad essa lungo la destra del Rio dei Campi, tanto nel Bric di Guana come nel Monte Taccone con le pendenze di 25° e più verso ovest dei loro banchi e delle reciproche intercalazioni accennano a sovrapporsi agli schisti lucenti indicati (fig. 1), a somiglianza delle rocce verdi assai più limitate del lato sud-est ed est dell'ellissoide. Sono esse Serpentine sottilmente stratificate, e Lherzoliti, Gabbri dei soliti, ed assai più frequentemente Diabasi rossi o verdi, simili a taluni che si trovano in Valle Polcevera; però assai frequentemente alterati, con elementi cloritici e anfibolici, sì da parere talora anfiboliti verdi, circostanza, quest'ultima, che non apparisce in tal modo fra le rocce verdi del rimanente Appennino.

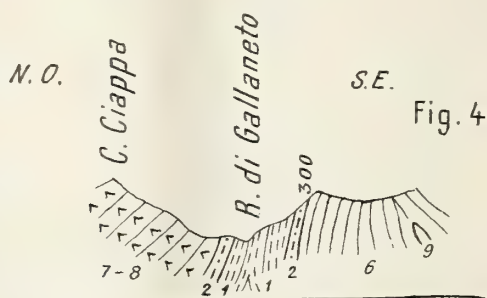
Dalla destra del Rio d'Iso fino al Rio di Pratoleone queste rocce verdi stanno a diretto contatto coi calcari e li ricoprono (fig. 3), trovandovisi alla base talora una sottile brecciola serpentinosa come a levante, coprendo altresì nell'ultimo tratto i calcari terrosi con scisti verdi che ho attribuito al Trias superiore. Dal Rio di Prato Leone verso sud-ovest fino a raggiungere il già descritto versante d'Isoverde a sud-est, rocce scistoso-calcaree sedimentarie si interpongono di nuovo fra il Trias e l'alta serie delle rocce verdi. Sono al solito Calcescisti nettamente stratificati, cerulei o chiari talora arenacei, con vene di calcite, e Filladi lucenti molto scure, con macchie ferruginose, che dominano un po' in alto, p. e. nei lavori che si fanno per le nuove officine sull'Iso, e che del resto sono identici a quelli che in minori proporzioni si trovano più lontano a sud-est sull'Isoverde a Campora, presso la confluenza del Rio di San Martino, e altrove. Fra queste, le rocce calcifere hanno una certa somiglianza coi *Bardigli* della zona triassica; ma sono assai meno calcaree e meno scure.

Queste rocce che cingono l'ellissoide triassica a sud-ovest fra Casa Nonscian, C. Ciappa e il Gallaneto, formano una zona inferiore alle rocce verdi, rispondono ai Calceschisti sottostanti a queste rocce in regioni situate più a ponente, e continuano con quelle assai più estese nel lato sud-est dell'ellissoide, come raffigura anche il Sacco. Esse continuano il giro attorno ai calcari e pendono come questi verso ovest a nord di Casa Nonscian, poi a sud di questa verso ovest 10 nord di 60°, poi attorno Casa Ciappa verso sud 10 ovest di 40°. Ma a valle del Ponte sulla via rotabile che dalle nuove Officine porta ad Isoverde pendono già ad est.

Gallaneto (fig. 4).

In fondo al Rio che scende da sud-ovest verso il Gallaneto trovasi un breve affioramento di *Grezzone*, coperto per un certo tratto, specialmente a valle e lungo la pendice destra, da lieve striscia di calcare scuro scistoso comparabile al *Bardiglio*.

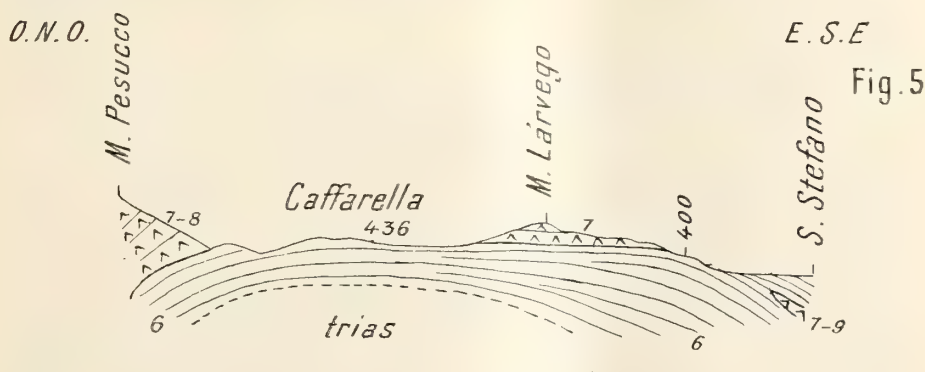
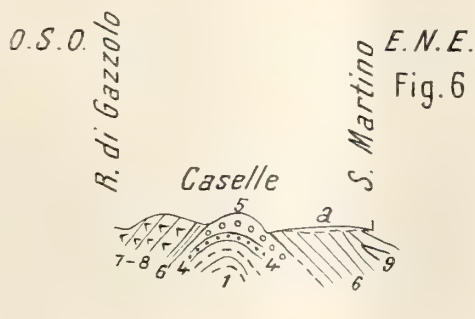
Questo piccolo affioramento triassico conformato a cupola non è in contatto con la ellissoide d'Isoverde e non ne continua nemmeno precisamente la direzione. La direzione apparente dell'affioramento è quella stessa del Rio da sud sud-ovest a nord nord-est; ma anche sostanzialmente queste rocce triassiche puntano con angolo ragguardevole contro la direzione dell'ellissoide precedente, quantunque forse ne siano una semplice appendice, perchè a valle, verso il Gallaneto, tanto i pochi strati del *Bardiglio* quanto gli schisti recenti sovrastanti inclinano a sud 10 ovest di circa 25° accennando all'el-

Fig. 4

lissoide d'Isoverde. Probabilmente le rocce triassiche avevano già risentito dei movimenti prima della sovrapposizione dei successivi terreni locali; però si vede che ne hanno risentiti anche dipoi insieme a questi in senso tanto orizzontale quanto verticale.

Gli strati, talora molto scontorti, che circondano l'affioramento del Gallaneto, sono quelli stessi che cingono a sud-ovest l'ellissoide d'Isoverde, sebbene le pendenze sieno diverse ed in parte contrastanti per l'indipendenza delle due cupole. Si tratta di calceschisto bigio e di fillade gialliccia o bigio-chiara, o plumbea, pendente a destra del fosso presso il Gallaneto a sud 10 ovest, a questo paese ad ovest 20 sud di 25°, e poco a valle a sud; mentre poi scendendo verso il Rio d'Iso assumono la generale pendenza verso est.

L'unità dei calceschisti e dello scisto filladico che ricoprono il lembo triassico ad ambedue i lati della valle, a levante ed a ponente, è evidente. La loro zona inferiore non contiene lembi serpentinosi; bensì la massa delle rocce verdi che sta a ponente si trova sovrapposta alla medesima. Qualche minimo lembo di *Grezzone* spunta nella parte più alta del Rio di Gallaneto perchè scendendo pel viottolo che vien dalla Caffarella ho veduto nel Rio qualche masso sperduto troppo grande per essere stato trasportato dal basso. Forse quel *Grezzone* è in rapporto con le piccole masse che il Franchi ha notato ad ovest e a nord della Caffarella e che io non ho visto.

San Martino (fig. 5, 6).

Questo piccolo lembo triassico sta a ponente di S. Martino a sinistra del Rio omonimo, sul medesimo allineamento dei precedenti, non però nel diretto prolungamento, poichè la massa ha direzione inclinata rispetto al Trias del Gallaneto, e quasi normale alla massa d'Isoverde. Ciò, pur sempre ad attestare gli svariati spostamenti anche recenti verificatisi nelle rocce della regione.

Sul Rio comparisce per pochi metri il *Grezzone* giallastro (fig. 6) coperto da calcare terroso pur giallastro. Succedono strati di questo calcare terroso con frammenti di calcare scuro, e con lenti di fillade cerulea, lucente e di schisti quarzosi, rasati, verdognoli con macchie di Limonite e cristallini di Pirite per lo più alterata in Limonite. Ritengo questi strati appartenenti al Trias superiore.

Ma la piccola, pur principale massa stratigraficamente sovrastante che si estende verso le Caselle e che viene scavata per calce, è costituita da un calcare breccioso grigio-cupo (fig. 6), sperso in una massa terroso-calcarea, còmpatta, pur sempre giallognola, il tutto senza fossili. Essa non circonda

completamente i *Grezzoni*, mostrandosi anche in questa ellissoide quelle discontinuità che si notano nelle altre.

Attribuisco questi strati all'Infralias. Calcari simili si ripetono in mezzo all'Infralias nelle Alpi Apuane.

I soliti terreni indicati in addietro girano tutto intorno e ricoprono il Trias. Però dal lato di ponente lo strato alquanto scontorto dello schisto argilloso, arenaceo, lucente, ceruleo, sedimentario è ridotto a pochi metri, cui succedono immediatamente, pendenti sempre ad ovest, come lo schisto, letti di Serpentina verde con Asbesto indi più alte masse di Diabasi alterati, poi di Lherzolite e nuove Serpentine e Gabbri con Smaragdite verde della grande massa occidentale.

A levante invece, al disotto delle alluvioni di S. Martino spuntano schisti calcarei ed arenacei chiari più ristretti lungo il Rio, più estesi a nord verso il Gallaneto. Lungo il Rio vengono al di sopra sottili lenti della solita brecciola o tufo serpentinoso oficalcitico indi gli schisti scuri calcarei e filladici di tutta la valle della Polcevera pendenti ad est. Questi schisti calcarei verso il Rio di S. Martino pendono 20° a sud.

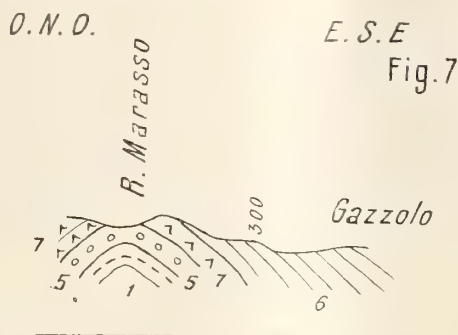
A settentrione, come dicevo, andando verso la Caffarella (fig. 5) e scendendo verso il Trias del Rio di Gallaneto, calceschisti a lastre, calcari scuri, schisti filladici plumbei assumono maggiore altezza, formano da se una cupola evidente ad ampio raggio e si sottopongono direttamente alla grande massa serpentinosa occidentale i cui lembi estremi si protendono verso oriente a ricoprire la cupola e confermano la immediata continuazione dei lembi della gamba orientale con la gamba occidentale.

Infatti alla Caffarella (fig. 6) gli schisti diventano affatto orizzontali e le Lherzoliti provenienti dal Monte Pesucco, ivi pendenti ad ovest si incurvano, diventano orizzontali, tali si mantengono, dopo sorpassata l'interruzione del solco vallico, nel monte Larvego e nelle sue pendici a nord, indi s'incurvano ed accennano a penetrare per breve tratto, prima di scomparire completamente, in mezzo agli schisti della Valle dell'Iso e della Polcevera pendenti ad est.

Ivi, ripeto, l'unicità delle formazioni occidentale ed orientale non potrebbe essere più evidente, sebbene ivi pure le masse serpentinose diabasiche finiscano per arrestarsi ad oriente. Nella sostanza hanno ragione Termier e Boussac quando affermano che il Trias, se non come anticlinale unico, sebbene sotto forma di ellissoidi separate, passa sotto il colle della Caffarella come in un *tunnel.*

Rio Marasso (fig. 7).

Quasi nella diretta continuazione della massa di S. Martino, sulla destra del Rio Marasso, in fondo e presso il suo termine è altra piccola massa principalmente costituita da calcare terroso-giallastro del Trias superiore, e

di calcare grigio-cupo breccioso dell'Infralias che viene scavato per calcina. Ivi pure la Serpentina copre ad anticlinale la massa e dalla sinistra del Rio passa sulla destra dove poi si sottopone alle solite rocce schistose del colle di Gazzolo pendenti come le altre ad est.

Io non vi ho notato la netta sottoposizione dello schisto del lato di ponente ai calcari, figurata da Mazzuoli ed Issel; bensì una situazione affatto opposta.

Monte Torbi, Casa Giachin, Tujo, Prati.

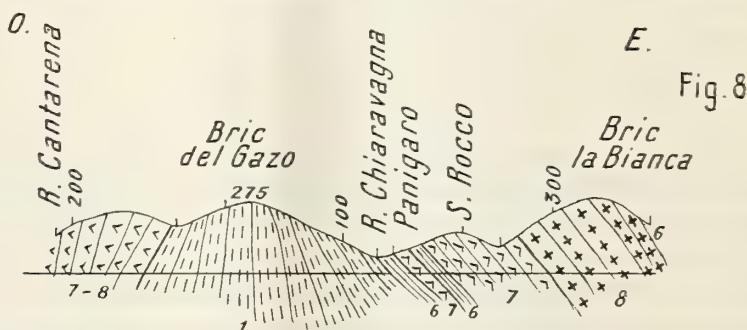
L'ellissoide ragguardevole di M. Torbi, principalmente costituita da *Grezzoni*, nella quale il Franchi trovò dei Gasteropodi, ricorda quella d'Isoverde e l'altra, che poi esamineremo, del Gazo. Ad est, ad ovest e a sud, il *Grezzone* è coperto da calcari scuri a lastre, talora con selce, del Trias superiore, attestanti la disposizione anticlinale. Ad occidente, alla Vaccarezza, succedono filladi argillose identiche a quelle del lato orientale, accompagnate da Calceschisti e sottostanti ad ambedue i lati a Serpentine ed a Lherzoliti con Olivina, Enstatite e Diopside, e Saxoniti con Olivina ed Enstatite. Il Sacco attribuisce gli schisti del lato occidentale ad età antica; mentre l'Issel ed il Rovereto in parte li equiparano a quelli del lato orientale. Invero litologicamente non diversificano.

Piccoli lembi di calcare triassico in parte isolati in mezzo ai medesimi schisti, in parte al confine fra la roccia serpentinosa a occidente e lo schisto a oriente, ma tutti coperti da rocce le quali con ininterrotta curva anticlinale passano da una parte all'altra della profonda valle nella quale essi compaiono, sono quelli di Nià di Puli e di Casa Giacchin, del Tujo inferiore, dei Prati.

Bric del Gazo (fig. 8).

È questa la massa calcarea più ragguardevole e in parte la più studiata.

Si può dire sia inteiamente costituita da *Grezzone*; sebbene nel lato orientale, lungo la Chiaravagna che salvo un poco nel suo termine meridionale ne segna il confine, alla Serra ed in altri punti saltuarî, vi sieno sovrapposti degli strati di *Bardiglio*, talora con selce, del Trias superiore, da non confondere per la sua struttura alquanto ceroide, pel colore, per la mancanza di fossili e di nuclei limonitici, pei rapporti stratigrafici, col calcare a selce del Lias inferiore.

In questo lato orientale, al Panigaro, il *Grezzone* è inclinato 45° ad est, verso la Serra diventa verticale; ma a nord torna pendente verso est. Sulla sommità del Gazo pare acquisti tendenza a curvarsi quasi a chiudere la cupola anticlinale. Nel lato occidentale il *Grezzone* spunta accidentalmente solo qua e là, senza altra roccia triassica che lo ricopra, sulla sinistra del

piccolo Rio che lo confina quasi nettamente dagli altri terreni; ma è coperto da tale quantità di grandi massi franati che difficilmente si vede il contatto. Gli strati del *Grezzone*, qualora se ne possa bene osservare l'andamento, ciò che non sempre è facile, e prescindendo dalle solite fenditure, alle Calcinare più alte, ora abbandonate, pendono di 60° ad ovest 20 sud, immergendosi quindi sotto le rocce che stanno a destra del Rio e porgendo indizio di conformazione anticlinale della massa.

Ad ogni modo il non essere appariscenti la cerchia delle rocce triassiche sovrastanti al *Grezzone* e la conformazione ad anticlinale, ha potuto giustificare alcuni dubbî sull'età delle rocce circostanti, dubbî che, rispetto agli altri lembi triassici più difficilmente colà potevano essere eliminati.

Nel lato orientale ai calcari triassici succedono, con apparente concordanza e inclinati verso est, prima calcari scuri a lastre, minutamente screziati ma senza fossili, alti al più una ventina di metri, forse rappresentanti dei calcari ad *Helminthoidea*, poi altri calcari scistosi scuri e sottili strati filladici o arenacei, verdi, lucenti, rasati, con vene di quarzo, i quali, come sull'Iso, dappresso alla base racchiudono un lungo sottile banco di Serpentino. Dopo altri simili strati alquanto più alti vengono alte masse di Serpentino bastitico con vene di Asbesto e di Nefrite, con più scarsa Saxonite poco

alterata cui succedono alti Diabasi, spesso in sferoidi, verdi, rossastri, gialli secondo il grado di alterazione, con vene di Epidoto verde e di Laumonite, tuttavia con intercalazione di lenti schistose, rocce già bene illustrate da Mazzuoli e Issel. Tengono dietro gli schisti arenacei ed argillosi di Borzoli e della Polcevera pieni di irregolari vene di Calcite, pendenti ad est ma talora assai contorti ed anche pieghettati a zig-zag.

Nel lato occidentale del Trias del Gazo in qualche parte, al contatto, si osservano Lherzolite a Enstatite e Diopside, Serpentina con vene di Asbesto, oppure una Diabase convertita in Anfibolite molto schistosa, più raramente Gabbro, che ha sovente, come altrove nell'Appennino, struttura fluidale con sottili straterelli feldspatici e diallagici alternanti e successivamente pieghettati. Questi banchi in qualche punto sono separati dal Trias da poco alti strati di Calceschisti simili a quelli già notati, talora granatiferi, di Filladi alquanto micacee, di scisti anfibolici spesso a Glaucofane probabilmente in origine veri tufi diabasici, opinione nella quale mi trovo d'accordo per gli scisti a Glaucofane con Washington ed altri. Non vidi Quarziti.

Questi strati, quantunque localmente scontorti, e talora fittamente pieghettati a zig-zag, scendono nell'insieme verso ovest, e non ci si può sottrarre all'idea che la regione del Gazo sia conformata ad anticlinale come le altre, quantunque non si veda, come altrove, una diretta e completa continuazione della cintura occidentale con quella orientale.

Dall'estremità meridionale della massa calcarea scendendo lungo il solito Rio verso la Costa, il *Grezzone* seguita a spuntare qua e là in lembi isolati sotto la frana quaternaria pur con massi calcarei che ricopre anche la Serpentina del lato occidentale sulla destra del fosso e più in basso il Pliocene.

Un ultimo notevole lembo basso ed isolato fra il Pliocene comparisce alla confluenza del sopra detto Rio col Rio Cantarena a valle della ferrovia e della Costa sotto la Villa Ravaschio al Mulino di San Giovanni. Ivi un ultimo spunto di *Grezzone*, del quale non si vede la parte settentrionale, pende di 60° ad est 30° sud, ed è coperto a sud dal *Bardiglio* del Trias superiore sottilmente stratificato e alternato con qualche straterello schistoso scuro. A tratti gli strati ne sono verticali o anche leggermente invertiti cioè inclinati di 70° a nord 30° ovest; ma la pendenza normale è quella stessa del *Grezzone*, cioè ad est 30° sud. Succedono, concordanti, scisti arenacei-micaceo quarzosi di quelli solitamente formanti la copertura delle rocce triassiche.

È interessante osservare che questo estremo lembo meridionale verso il mare non segue la direzione delle masse calcaree precedentemente descritte ma tende a girare verso ponente mostrando con ciò la tendenza a congiungersi con gli altri lembi più lontani a ponente verso il mare, di Cogoleto ed Arenzano, e facendo dubitare, contrariamente a quanto si ritiene, che pur da questa parte marittima il giro delle masse serpentinose durissime e re-

sistenti alla erosione meteorica e marittima si chiuda con periferia non molto lontana nè diversa da quella della spiaggia attuale.

Come dicevo la immediata controparte settentrionale di questo ultimo lembo, ed il suo contatto con le rocce verdi, coperti dal Pliocene e dal Quaternario, non si vedono.

Meccanica. — *Un integrafo per l'equazione differenziale dell'odografo relativo al movimento dei proiettili in un mezzo comunque resistente.* Nota del Corrisp. C. Pascal.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Resto nelle formule di quadratura, espresso con un integrale definito.* Nota del Corrisp. G. Peano.

Alcune formule di quadratura hanno il resto espresso mediante integrale definito. Tale è la formula di Taylor. Anche la formula sommatoria di Eulero ha un resto calcolato da Jacobi sotto forma d'integrale definito, e da cui si deducono le espressioni con valori medii. Caso particolare è la formula del trapezio:

$$\int_a^b fx \, dx = \frac{b-a}{2}(fa + fb) + \text{Resto}\,,$$

ove

$$\text{Resto} = -\frac{1}{2}\int_a^b (x-a)(b-x)\, D^2 fx \, dx\,.$$

Di altre formule di quadratura si conosce solo il resto espresso mediante il valor medio d'una derivata. Tale è la formula detta di Simpson, e le formule di quadratura di Gauss, il cui resto fu calcolato dal prof. Mansion nell'anno 1887.

Di tutte le altre numerose formule di quadratura, non si conosce alcuna espressione del resto.

Il resto in ogni formula di quadratura si può sempre ridurre ad integrale, mediante la regola seguente. Uso i simboli del *Formulario mathematico* da me pubblicato, edizione 5ª, 1905-08:

$$\mathrm{R} \varepsilon \mathrm{qF(qFq)\,lin}\,.\, n \varepsilon \mathrm{N}_1 : f \varepsilon \mathrm{(qFq)\;integ}\,.\,\mathrm{grad}\, f < n \,.\, \supset_f .\, \mathrm{R}f = 0 :$$

$$f\,,\, \mathrm{D}^n f \varepsilon \mathrm{qFq} : \supset .\, \mathrm{R}f = \mathrm{S}\left\{ \mathrm{R}\left[\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}\,\frac{1}{2}\,\mathrm{sign}\,(z-x) \,|\, z\,,\,\mathrm{q} \right] \mathrm{D}^n fx \,|\, x\,,\,\mathrm{q} \right\}$$

o espresso in linguaggio ordinario:

« Sia R una quantità funzione delle quantità funzioni di quantità; cioe supponiamo che Rf, l' R corrispondente ad f, sia un numero, tutte le volte che f è la caratteristica d'una funzione reale di variabile reale.

« Supponiamo che la funzione R sia lineare, o come si dice anche, distributiva; cioè $R(f+g) = Rf + Rg$; ed inoltre soddisfi ad alcune limitazioni di cui parleremo.

« Sono tali l' integrale di f, fra due limiti fissi; ed ogni funzione lineare ed omogenea dei simboli d' integrazione, di derivazione, di somme e di differenze finite sulla funzione f.

« Sia n un numero naturale; e supponiamo che comunque si prenda la funzione f, algebrica razionale intera, il cui grado sia però inferiore ad n, sempre si abbia $Rf = 0$; cioè il resto R sia nullo per tutte le funzioni intere di grado inferiore ad n.

« Allora sia f una funzione reale di variabile reale, avente la derivata d'ordine n (e quindi anche le precedenti). Il resto Rf, corrispondente a questa funzione f, si può esprimere mediante

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (gx)\, D^n fx\, dx\,,$$

cioè mediante l'integrale, da $-\infty$ a $+\infty$, del prodotto d'una conveniente funzione gx, per la derivata d'ordine n della f.

« Il fattore gx per cui moltiplicheremo la derivata d'ordine n, è il valore del resto R corrispondente alla funzione

$$\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}\,\frac{1}{2}\,\mathrm{sign}\,(z-x),$$

in cui la variabile è z, che assume tutti i valori reali.

« Sign z, « il segno di z », è la funzione discontinua, che per $z > 0$, ha il valore $+1$, per $z < 0$, vale -1; e $\mathrm{sign}\,0 = 0$; e della quale si hanno espressioni analitiche semplicissime ».

Si può cambiare un po' la forma del resto, introducendo un altro fattore di discontinuità;

$$x \varepsilon q \,.\, \supset .\, \varphi x = \frac{1}{2}(1 + \mathrm{sign}\, x)\,;$$

φx è quella funzione di x, che per x positivo vale $+1$, e per x negativo vale 0. Si ha:

$$x \varepsilon q \,.\, \supset .\, \mathrm{sign}\, x = 2\varphi x - 1 = 1 - 2\varphi(-x)\,.$$

Sostituisco questi valori di $\mathrm{sign}\, x$ nell'espressione precedente del resto; osservo che per ipotesi il resto corrispondente alla funzione intera $\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}$

ove varia z, è nullo; ed ho una seconda espressione del resto:

$$Rf = S \left\{ R\left[\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}\varphi(z-x)|z, q\right] D^n fx|x, q \right\}$$

ovvero una terza:

$$Rf = (-1)^n S \left\{ R\left[\frac{(x-z)^{n-1}}{(n-1)!}\varphi(x-z)|z, q\right] D^n fx|x, q \right\}.$$

Si ottengono altre espressioni, aggiungendo alla funzione $\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}\varphi(z-x)$, ove varia z, della seconda espressione un polinomio arbitrario di grado $n-1$ in z.

La ricerca del fattore gx tale che $Rf = \int_{-\infty}^{+\infty}(gx)(D^n fx)\,dx$ si può fare come segue. Considero una funzione f, la cui derivata d'ordine n è nulla da $-\infty$ ad un valore x, vale 1 da x ad un valore $x' > x$, e vale 0 da x' a $+\infty$. Siccome questa derivata è discontinua in x ed x', in questi punti si dovrà parlare di derivate destre e sinistre, o di derivata generale. Una funzione f, la cui derivata n-esima ha le proprietà volute è:

$$\frac{(z-x)^n}{n!}\varphi(z-x) - \frac{(z-x')^n}{n!}\varphi(z-x').$$

Allora $Rf = \int_x^{x'} gx\,dx$, e

$$gx = \lim_{x'=x}\frac{Rf}{x'-x} = \lim R\left[\frac{(z-x)^n\varphi(z-x)-(z-x')^n\varphi(z-x')}{n!\,(x'-x)}|z, q\right].$$

La quantità di cui si prende la R è un rapporto incrementale, col segno $-$; il suo limite è la derivata rispetto ad x; questa derivata si fa come se $\varphi(z-x)$ fosse costante; invero per $z > x$, $\varphi(z-x) = 1$, e anche, per $x < x' < z$ sarà $\varphi(z-x') = 1$; e per $z < x$, sarà $\varphi(z-x) = \varphi(z-x') = 0$. Fatta la derivata, si ha:

$$gx = R\left[\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}\varphi(z-x)|z, q\right]$$

che sostituito nella espressione Rf, qualunque sia f, dà la seconda forma del resto cercato.

La proprietà fondamentale della funzione lineare R è

$$R(f+g) = Rf + Rg.$$

Di qui, se m è un numero razionale, si deduce $R(mf) = m(Rf)$. Per pas-

sare al caso di m irrazionale, Cauchy suppose la continuità della R, anche nel caso semplicissimo in cui la variabile f, di cui si prende la R, sia un numero. Altri fecero ipotesi meno restrittive. Il *Formulario* tratta solo delle funzioni lineari dei complessi d'ordine finito. Qui, come in altri lavori, la variabile, che è l'andamento della funzione, è un complesso d'ordine infinito non numerabile. Noi supponiamo che la funzione R contenga solo operazioni integrali, e di derivata d'ordine minore di n; la applicheremo a sole funzioni f, per cui esistano gli integrali e le derivate che occorrono. E supponiamo che tutti i valori che si considerano della variabile, siano compresi in un intervallo finito.

Applichiamo la regola precedente a calcolare:

$$\mathrm{R}f = fb - \left[fa + (b-a)\,\mathrm{D}fa + \cdots + \frac{(b-a)^{n-1}}{(n-1)!}\,\mathrm{D}^{n-1}fa \right],$$

ove $a, b \varepsilon \mathrm{q}$, e supporremo $a < b$, e f è una funzione reale definita, con la sua derivata d'ordine n, nell'intervallo da a a b. Il resto cercato è il noto resto della formula di Taylor; esso è nullo se f è funzione intera di grado $< n$.

Si calcoli perciò

$$\mathrm{R}\left[\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}\,\varphi(z-x) \,|\, z, \mathrm{q} \right],$$

cioè il resto precedente, corrispondente alla funzione che da $-\infty$ ad x, vale 0, e da x a $+\infty$ è rappresentata dalla parabola d'ordine $n-1$: $\dfrac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}$, in cui varia z.

Se $x < a$, nell'intervallo da a a b, la funzione è appunto intera di grado $n-1$, perciò $\mathrm{R}[\cdots] = 0$.

Se $x > b$, nell'intervallo da a a b, la funzione è sempre zero; perciò $\mathrm{R}[\cdots] = 0$.

Se $a < x < b$, e posto per un momento $fz = \dfrac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}\,\varphi(z-x)$, sarà $fb = \dfrac{(b-x)^{n-1}}{(n-1)!}$; $fa = \mathrm{D}fa = \cdots = \mathrm{D}^{n-1}fa = 0$; perciò $\mathrm{R}[\cdots] = \dfrac{(b-x)^{n-1}}{(n-1)!}$.

Pertanto, essendo f una funzione qualunque, si avrà:

$$\mathrm{R}f = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{R}\left[\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}\,\varphi(z-x) \,|\, z, \mathrm{q} \right] \mathrm{D}^n fx\, \mathrm{d}x =$$

$$= \int_a^b \frac{(b-x)^{n-1}}{(n-1)!}\,\mathrm{D}^n fx\, \mathrm{d}x,$$

che è l'espressione del resto, data da Lagrange nel 1797, e da cui si deducono tutte le forme in cui compaiono valori medii della derivata n-esima.

Viceversa, dall'espressione del resto sotto forma d'integrale, nella formula di Taylor, possiamo dedurre l'espressione del resto nelle formule di quadratura.

Sia a un numero minore di tutti quelli che si considerano nella formula di quadratura.

La formula di Taylor col resto dà:

$$fz = \text{polinomio di grado } n-1 \text{ in } z + \int_a^z \frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!} \mathrm{D}^n fx \, \mathrm{d}x ;$$

ovvero, col fattore di discontinuità:

$$fz = \text{polinomio ecc.} + \int_a^\infty \frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!} \varphi(z-x) \, \mathrm{D}^n fx \, \mathrm{d}x .$$

Calcolo il resto R sulla f; osservo che il resto R del polinomio di grado $n-1$ in z vale 0, per ipotesi, e rimane:

$$\mathrm{R}f = \mathrm{R}\left[\int_a^\infty \frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!} \varphi(z-x) \, \mathrm{D}^n fx \, \mathrm{d}x \,|\, z \, , \mathrm{q} \right] .$$

Si può commutare il simbolo di funzione lineare R col simbolo di integrale

$$\mathrm{R}\left[\int_a^b f(x\, , z) \, \mathrm{d}x \,|\, z \, , \mathrm{q} \right] = \int_a^b \mathrm{R}\,[f(x\, , z) \,|\, z \, , \mathrm{q}] \, \mathrm{d}x$$

e si ha nel caso nostro:

$$\mathrm{R}f = \int_a^\infty \mathrm{R}\left[\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!} \varphi(z-x) \,|\, z \, , \mathrm{q} \right] \mathrm{D}^n fx \, \mathrm{d}x .$$

Se $x < a$, la funzione $\left[\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!} \varphi(z-x) \,|\, z \, , \mathrm{q} \right]$ è intera di grado $n-1$ in z, per tutti i valori che si considerano nel calcolo; perciò la R corrispondente è zero; ed $\int_{-\infty}^a \mathrm{R}\,[\cdot\cdot]\, \mathrm{D}^n fx \, \mathrm{d}x = 0$; onde aggiungendo questo integrale nullo, si ha:

$$\mathrm{R}f = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{R}\left[\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!} \varphi(z-x) \,|\, z \, , \mathrm{q} \right] \mathrm{D}^n fx \, \mathrm{d}x ,$$

che è appunto la formula da dimostrarsi.

Come esempio, applicherò la regola precedente al calcolo di

$$\mathrm{R}f = \int_{-1}^{+1} fx \, \mathrm{d}x - \frac{1}{3}\,[f(-1) + 4f0 + f1]$$

quantità nulla per le funzioni f di grado inferiore al quarto. Questo resto è la differenza fra l'integrale e la formula di quadratura data da Cavalieri nel 1639, Gregory nel 1668, Cotes nel 1722, e Simpson nel 1740. La formula si suol indicare col nome dell'ultimo. Vedi *Formulario*, pag. 368.

Se $x < -1$, si ha $\mathrm{R}\left[\frac{(z-x)^3}{6}\varphi(z-x)\,|\,z, \mathrm{q}\right]$, cioè il resto corrispondente alla funzione sempre nulla da $-\infty$ ad x, e coincidente con la parabola cubica $(z-x)^3/6$ da x a $+\infty$, vale zero, perchè nell'intervallo considerato da -1 a $+1$, la funzione è di terzo grado.

Se $x > 1$, si ha pure $\mathrm{R}[\cdots] = 0$, perchè $\varphi(z-x)$ è sempre $= 0$, finchè $-1 < z < 1$.

Se $0 < x < 1$, posto per un momento $fz = \frac{(z-x)^3}{6}\varphi(z-x)$, si avrà

$\int_{-1}^{+1} fz\,dz = \int_x^1 \frac{(z-x)^3}{6}\,dx = (1-x)^4/24$. E si ha pure $f1 = (1-x)^3/6$,

$f0 = 0$, $f-1 = 0$. Onde:

Se $0 < x < 1$, si ha

$$\mathrm{R}[\cdots] = (1-x)^4/24 - \frac{1}{3}(1-x)^3/6 = -(1-x)^3(x+1/3)/24.$$

Se $-1 < x < 0$, basta nella formula precedente scambiare x in $-x$.

Quindi colla nostra regola, si avrà:

$$\mathrm{R}f = -\int_0^1 \frac{1}{24}(1-x)^3\left(x+\frac{1}{3}\right)\mathrm{D}^4 fx\,dx -$$

$$-\int_0^1 \frac{1}{24}(1-x)^3\left(x+\frac{1}{3}\right)\mathrm{D}^4 f(-x)\,dx,$$

che si può anche scrivere:

$$\mathrm{R}f = -\frac{1}{24}\int_0^1 (1-x)^3\left(x+\frac{1}{3}\right)(\mathrm{D}^4 fx + \mathrm{D}^4 f-x)\,dx.$$

Siccome il fattore, che moltiplica $\mathrm{D}^4 f$, conserva segno costante nell'intervallo di integrazione, si può portare fuori il $\mathrm{D}^4 f$, in cui alla variabile si dia un valore medio u, e si avrà, eseguite le integrazioni,

$$\mathrm{R}f = -\frac{32}{4!\,5!}\mathrm{D}^4 fu, \qquad \text{ove } -1 < u < 1,$$

formula che pubblicai nel 1887, deducendola come sarà detto appresso.

In questo caso, si ha nuova soltanto l'espressione del resto sotto forma di integrale.

Per avere resultati nuovi, la sig.na P. Quarrà, calcolò, e presentò alla R. Accademia delle Scienze di Torino, in seduta del 30 marzo 1913, il resto, finora ignoto, in alcune formule di quadratura. Ecco il primo:

Se d'una funzione fx si conoscono 4 valori fx_0, fx_1, fx_2, fx_3, si può calcolare, con procedimenti algebrici, la funzione gx, intera, di terzo grado, che per i 4 valori x_0, x_1, x_2, x_3 coincide con fx.

La teoria delle funzioni interpolanti dice che si ha, per un valore qualunque della variabile:

$$fx = gx + (x - x_0)(x - x_1)(x - x_2)(x - x_3)(D^4 fu)/4!$$

ove u è un valore medio fra x_0, x_1, x_2, x_3, x. Integrando si ha $\int fx\, dx$ espresso per approssimazione da $\int gx\, dx$, che ha la forma

$$A_0 fx_0 + A_1 fx_1 + A_2 fx_2 + A_3 fx_3,$$

ove gli A sono indipendenti da f. E si ha un resto

$$\int (x - x_0)(x - x_1)(x - x_2)(x - x_3)(D^4 fu)/4!\, dx.$$

La formula così detta di Simpson si può ottenere da questa, facendo $x_0 = -1$, $x_1 = x_2 = 0$, $x_3 = 1$; il resto assumerà la forma

$$\int_{-1}^{+1} (x + 1)\, x^2 (x - 1)(D^4 fu)/4!\, dx;$$

e siccome il fattore che moltiplica $D^4 fu$ ha un segno costante, si può portare questo $D^4 f$ fuori dell'integrale e si ottiene così il valor medio del resto.

Facendo invece i quattro valori della variabile eguali a 0, 1, 2, 3, e integrando fra 0 e 3, si ottiene la formula

$$\int_0^3 fx\, dx = \frac{3}{8}(f0 + 3f1 + 3f2 + f3) + Rf,$$

data da Newton nel 1711, e che è la prima di quelle di Cotes, 1722. Ma l'espressione precedente del resto, ottenuto colle funzioni interpolanti, contiene una lettera u, che è funzione incognita di x, ed il fattore che moltiplica $D^4 fu$ cambia di segno entro i limiti d'integrazione. Si può riconoscere facilmente che se fosse $u = x$, non è permesso trasportare il $D^4 f$ fuori dell'integrale. Ma essendo u funzione incognita, nulla si conchiude per questa via. La dott. Quarra, fatti i calcoli colla regola precedente, conchiuse che si può effettivamente portare il $D^4 f$ fuori dell'integrale e si ha:

$$Rf = \frac{D^4 fu}{4!} \int_0^3 x(x - 1)(x - 2)(x - 3)\, dx = -\frac{9}{10} \frac{D^4 fu}{4!}.$$

La funzione φ ha derivata nulla per tutti i valori della variabile differenti da zero, ove la funzione è discontinua ed ha il salto $+1$. Ivi, secondo la definizione comune, la funzione non ha derivata finita, e qui si arrestarono gli analisti. Ma gli elettricisti progredirono oltre; Maxwell, Heaviside, e più recentemente Giorgi [1] introdussero la « funzione impulsiva » che io indicherò con Ux, che è nulla per tutti i valori di x diversi da zero, ed è infinita per $x=0$, in modo però che $\int_{-\infty}^{+\infty} Ux\, dx = 1$. Si ha allora:

$$x\varepsilon q \cdot \mathfrak{O} \cdot \varphi x = \int_{-\infty}^{x} (Ux)\, dx .$$

Come in algebra, dopochè si è considerato il numero (intero), versione di arithmos di Euclide, si parla dei numeri razionali, che non sono dei numeri prima considerati, ma una categoria più ampia dei numeri; così « funzione impulsiva » non è una funzione, quali si definiscono in analisi, ma una categoria più ampia di enti.

La funzione $\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}\frac{1}{2}\operatorname{sign}(z-x)$, considerata nell'enunciato del teorema in principio di questa Nota, è una qualunque funzione la cui derivata d'ordine n è $U(z-x)$.

Chimica fisica. — *Sopra una rappresentazione degli elementi chimici mediante punti nello spazio ordinario* [2]. Nota del Corrispondente Arnaldo Piutti.

Le rappresentazioni degli elementi chimici nel piano di due assi rettangolari xy per mezzo dei punti del piano stesso, essendo istituite mediante due sole proprietà semplici, numericamente valutate, oppure mediante quozienti di tali valutazioni, non consentono generalizzazioni molto estese.

Un passo notevole in tale direzione potrebbero fare senza alcun dubbio le nostre conoscenze se si utilizzassero metodi rappresentativi nei quali tutte le proprietà note degli elementi misurabili ed espresse mediante numeri, fossero prese in considerazione, ma ciò richiederebbe l'intervento di rappresentazioni con punti in spazii più ampî che non l'ordinario o per lo meno di varietà geometriche costruite su piani (se si vuole una rappresentazione grafica) o mediante modelli (se la si vuole nello spazio stesso), nel modo

[1] Ing. Gio. Giorgi, *Il metodo simbolico nello studio delle correnti variabili*, Associaz. Elettr. Italiana, 11 ottobre 1903.

[2] Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-farmaceutico della R. Università di Napoli.

con cui in geometria descrittiva si rappresentano sopra un piano forme di corpi esistenti in tre, quattro, n-dimensioni.

Essendo però tali rappresentazioni ancora premature, anche per il fatto che mancano molti dati numerici riferentisi alle proprietà degli elementi, i quali, del resto, si presentano talvolta in più forme le cui costanti non sempre possiamo o sappiamo scegliere opportunamente, così mi sono limitato, tenendo presente la loro rappresentazione nel piano dovuta al Borchers (¹), e più tardi modificata da C. Schmidt (²) col considerare gli elementi come dotati di ordinate positive o negative secondo che sono elettropositivi od elettronegativi (dacchè segue senz'altro che gli elementi neutri vanno disposti sull'asse delle x), mi limitai a costruire, valendomi della speciale competenza del collega prof. Del Re, e col concorso dei miei assistenti Magli e Perrier, i quali tutti ringrazio, una rappresentazione spaziale facendo intervenire, in aggiunta ai valori utilizzati dagli Autori sopra citati, quelli del calore specifico di ogni elemento disposti sopra una terza coordinata nel modo seguente:

Presa una terna di assi coordinati ortogonali (fig. 1), orientati alla maniera solita e indicato, come nelle rappresentazioni di Borchers e di Schimdt, con x l'asse su cui si riportano i pesi atomici e con y quello su cui si misurano i volumi equivalenti, sul terzo asse z ho segnato i calori specifici dei corrispondenti elementi, scelti, possibilmente, a temperature comprese fra 0° e 100° (³).

Allora tenuto conto della legge di Dulong e Petit, secondo la quale il prodotto del peso atomico per il calore specifico può ritenersi a un dipresso costante ed eguale a 6,4 (calore atomico), ne ho immediatamente dedotto che sul piano delle xz gli elementi rappresentati vengono a projettarsi in punti le cui coordinate soddisfanno all'equazione:

$$xz = 6.4$$

che è quella di una iperbole equilatera cogli assintoti negli assi x e z.

Si deduce da ciò che i punti rappresentativi degli elementi *giacciono sulla superficie di un cilindro iperbolico equilatero* di cui la sezione retta è l'iperbole suindicata, al posto della quale, si sostituirebbe un'altra analoga se per le variazioni del calore specifico, in dipendenza della temperatura, alla costante 6,4, dovesse sostituirsene un'altra. E poichè pesi atomici e

(¹) Dott. W. Borchers, *Die Beziehung zwischen den äquivalenten Volumen und Atomgewicht.* Halle a S. Verlag von W. Knapp.

(²) Curt Schmidt, *Studien über das periodische System.* Zeitschr. phys. Chem, LXXV, 651 [1904].

(³) Laudolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Berlin, J. Springer, 1905; *Tables annuelles de constantes et données numeriques*, vol. I (1910); *Recueil de constantes physiques,* H. Abraham et P. Sacerdote, Gauthier-Villars, Paris, 1913.

Fig. I
Volumi equivalenti
Pesi atomici
Calori specifici
y
-y
x
z
o
α
β
√G.h

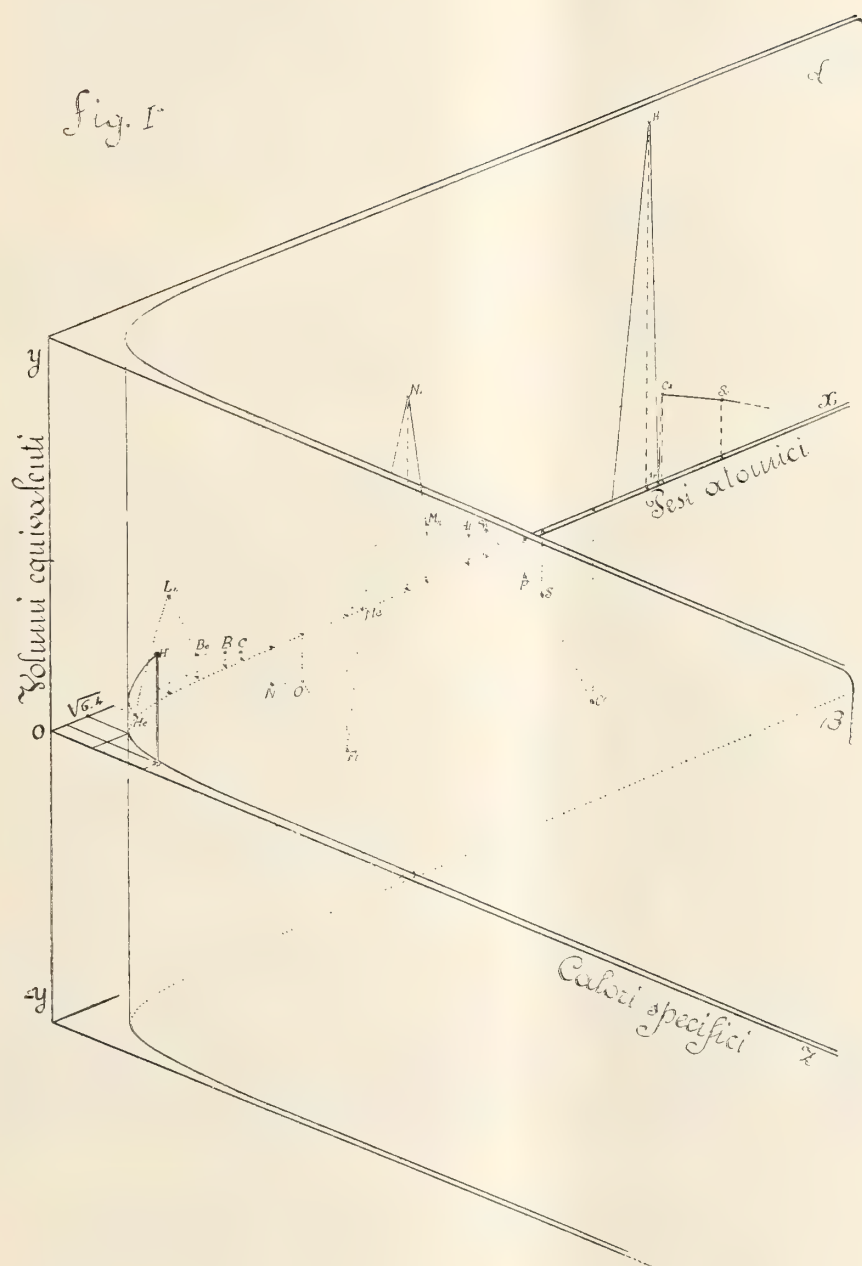



Fig. 1.

calori specifici sono numeri essenzialmente positivi, siffatti punti appartengono ad una falda sola del detto cilindro.

Se ora sopra questa falda consideriamo la linea (retta), luogo dei vertici delle corrispondenti sezioni rette, troveremmo punti che capitano da un lato di tale linea e punti che capitano dall'altro; e, precisamente, capitano da un lato quelli per i quali il peso atomico è superiore a $\sqrt{6,4}$, cioè a 2,53 (vale a a dire quelli per i quali il calore specifico è inferiore a $\sqrt{6,4}$) e dall'altro lato quelli per i quali il peso atomico è inferiore a $\sqrt{6,4}$ (cioè per i quali il calore specifico è superiore a $\sqrt{6,4}$).

La suddetta linea sarebbe quindi il luogo dei punti rappresentativi di elementi che eventualmente avessero il peso atomico uguale al calore specifico.

Da ciò la necessità di tener distinte le due parti in cui tale linea divide la falda considerata del cilindro di rappresentazione; e, provvisoriamente, designo con α le prima semifalda e con β la seconda.

Ora, il fatto che sopra quest'ultima semifalda β cade solamente l'Idrogeno, mentre tutti gli altri elementi finora conosciuti si dispongono sulla semifalda α, mi sembra degno di nota; poichè, l'idrogeno trova così il suo posto in una rappresentazione spaziale fondata sopra una proprietà che esso ha comune cogli altri elementi (calore atomico); ciò che non avviene colle disposizioni sul piano di Borchers e di Schmidt e non si verifica neppure nello stesso sistema periodico di Mendéléjef e di L. Meyer, mentre un elemento così importante e universalmente diffuso dovrebbe trovare il suo posto insieme agli altri in qualunque modo si voglia disporli.

Il tentativo di Mendéléjeff di situarlo alla testa dei metalli alcalini non ebbe conferma nelle sue proprietà allo stato solido, più tardi riconosciute da Sir J. Dewar; e neppure la proposta da lui formulata di metterlo fra i metalloidi (1), per es. in cima agli alogeni, può essere accettata, poichè le sue proprietà sono tanto diverse dalle loro.

Per questo J. W. Retgers (2) e L. Meyer (3) pensavano di escluderlo dalla classificazione periodica dandogli un posto eccezionale, ed E. J. Mill (4) e Rudorf (5) ne spiegavano il fatto considerandolo come l'ultimo rappresentante di un gruppo di gas del tipo dell'Argonian, Alnitamian e Crucian, ecc. (6), scoperti nelle stelle fisse da Sir Norman Lokyer (gas delle stelle, λ 4451, 4457, risp. 4649,2) e che non esistono più nel sistema solare, oppure di un

(1) C. R., *120*, 451 (1899).

(2) Zeitschr. phys. Ch. *16*, 646 (1895).

(3) Liebig's Ann. Suppl., *7*, 357 (1870).

(4) *Numeric of the Elements*, Phil. Magaz. [5] *18* 393 (1884); *21*, 151 (1886).

(5) Cfr. *Das periodische System*. Verlag v. Leopold Voss, Hamburg u. Leipzig (1904) pag. 83.

(6) Idem, pag. 281.

altro gruppo di elementi indicati dall'Astrofisico inglese come protometalli (Asterio).

E poichè sarebbe singolare che un solo elemento, l'idrogeno, trovasse il suo posto in una semifalda del cilindro iperbolico mentre tutti gli altri si accumulano nell'altra, o con parole diverse, che gli elementi con peso atomico inferiore a $\sqrt{6,4}$ non abbiano avuto e non abbiano ancora altri rappresentanti; sulla stessa semifalda β dovrebbero trovare i loro punti rappresentativi quei protoelementi che appartengono al nostro sistema solare e dai quali secondo la recente teoria di J. W. Nicholson (1) deriverebbero tutti gli altri, e cioè il *Coronio* (p. at. = 0,5131) ed il *Protofluoro* (p. at. = 2,3604), ai quali sono dovute certe righe dello spettro della corona solare ed il *Nebulio* (p at. = 1,6273) che si manifesta nello spettro delle nebulose e che secondo i calcoli di Nicholson hanno un peso atomico inferiore a $\sqrt{6,4}$, cioè a 2,53 e perciò dovrebbero avere un calore specifico elevato come lo è quello dell'idrogeno.

Secondo questa teoria di Nicholson tali elementi costituirebbero insieme all'idrogeno, il solo sopravissuto sul nostro pianeta, le forme primordiali della materia, dalle quali, attribuendo loro pesi atomici dedotti con una ipotesi elettronica abbastanza semplice, derivano con combinazioni egualmente semplici, specie nel caso di elementi con peso atomico basso, quelli di tutti gli altri. E questo con una tale concordanza coi valori sperimentalmente ottenuti che siamo costretti a pensare che tale risultato non sia dovuto a pura casualità.

L'aggruppamento di questi elementi nella stessa semifalda del cilindro iperbolico equilatero ottenuto in dipendenza della legge di Dulong e Petit, confermerebbe in certo modo le vedute di Nicholson, rimanendo inoltre in armonia col sistema periodico e colla disposizione data in esso agli altri elementi senza esclusione di alcuno, poichè anche quelli che provengono dalle trasformazioni radioattive, secondo F. Soddy (2), A. S. Russel (3) e K. Fajans (4) trovano posto in tale classificazione.

Nel fine di dare, oltre alla rappresentazione prospettica, quale risulta dalla fig. 1ª, un'altra che renda possibile la misura diretta sul piano del disegno delle costanti relative ai varî elementi (e quindi l'immediato ritorno alla determinazione spaziale), istituiamo in quel piano un sistema di coordinate delle (x, y) e delle (x, z), seguendo le indicazioni date dal professore Del Re (5), vale a dire tracciata sopra il piano del disegno una retta

(1) Phil. Mag., *22*, 864-889 (1911).

(2) Chemical News, vol. 107, n. 2779, pag. 97 [28 Febbr. 1913].

(3) Idem, pag. 49.

(4) Le Radium, tom. 10, pag. 61.

(5) Cfr. Del Re, *Sulle forme fondamentali dello spazio rigato, sulla dottrina degli immaginarii e sui metodi della geometria descrittiva.* Edit. L. Albano, Tip. della R. Accad. delle Scienze, Napoli, Via Università.

sulla quale venga stabilita una *origine* O ed un verso positivo OX, si conduca in O la perpendicolare ad OX, e si consideri l'assieme delle due semirette che vengono ad essere determinate su questa dal punto O. Si assuma OX ed una di esse OY come direzione positiva del sistema (x, y), e poi OX e l'altra OZ, come direzione positiva del sistema (x, z).

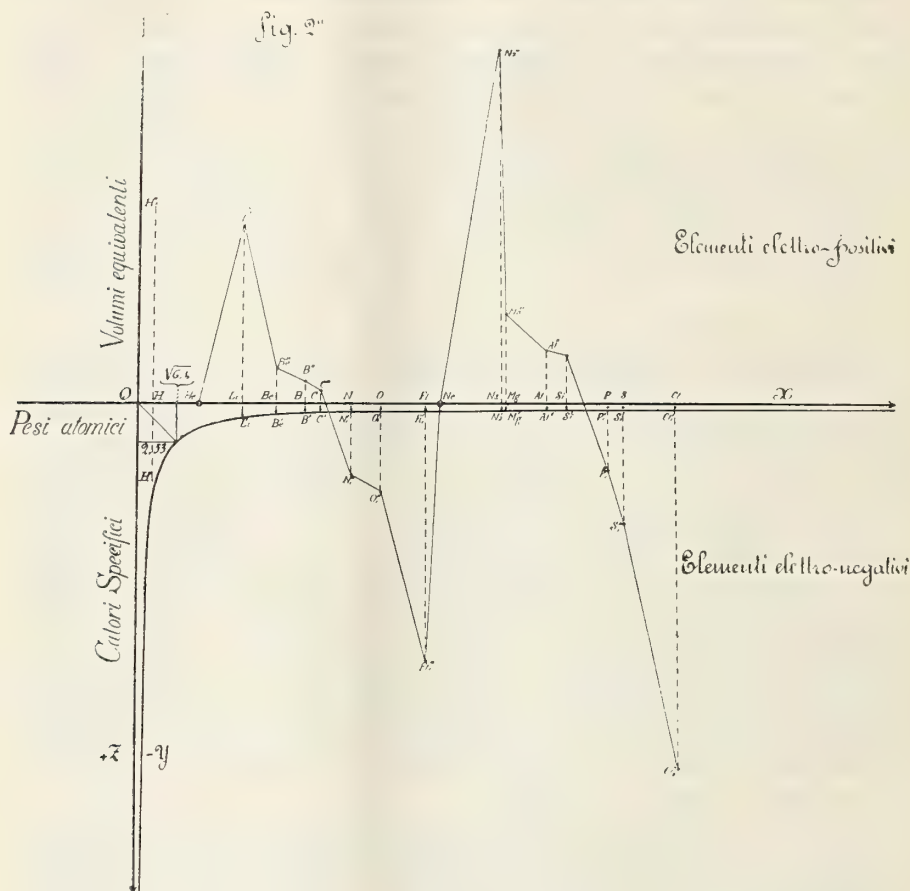



Fig. 2.

Distendendo, a contare da O, come si è innanzi detto, sull'asse OX, per ogni elemento M, il suo peso atomico, x sull'asse OY (nella direzione positiva, o negativa, secondo che l'elemento è elettropositivo od elettronegativo), il suo volume equivalente y, e sull'asse OZ il suo calore specifico z, si vengono a determinare i punti M', M'' di coordinate (x, y) (x, z), rispettivamente; i quali danno nella coppia (M', M'') quella che, alla maniera di Monge, rappresenta l'elemento M nello spazio [1].

[1] Si noti che per M, nella figura 2, sono stati considerati gli elementi a peso

Facendo questo per tutti gli elementi si ottengono tanti punti quanti sono gli elementi presi in considerazione; i quali presentano un aggruppamento la cui projezione sul piano xy è la configurazione di Schmidt, mentre la projezione sul piano xz è la iperbole equilatera avente per assintoti l'asse delle x e l'asse delle z, e per semiasse $2{,}53 \times \sqrt{2}$.

Come ho precedentemente rilevato, le nostre attuali conoscenze delle costanti elementari conducono alla conclusione che nel cilindro iperbolico di rappresentazione una sola falda è utilizzabile; ma se, in condizioni cosmiche diverse dalle presenti, potessero esistere elementi con costanti fisiche negative, i loro punti rappresentativi dovrebbero evidentemente trovarsi nella falda opposta.

Ho voluto dare all'Accademia una notizia preliminare di questo mio tentativo di rappresentazione spaziale degli elementi, riservandomi di svilupparlo ulteriormente mano a mano che la iniziata revisione delle loro costanti o nuove determinazioni mi avranno fornito i dati occorrenti.

Chimica. — *Sulla reazione Angeli-Rimini delle aldeidi* [1] (Risposta al prof. Angeli). Nota del Corrisp. L. Balbiano.

Ho tardato finora a rispondere alla Nota del prof. Angeli [2] sullo stesso argomento, perchè aspettavo ch'egli pubblicasse per esteso, come aveva annunziato, il suo lavoro, ed anche per togliere da parte mia, l'apparenza di qualsiasi sapore polemico alla nostra controversia. Ora trascorso un anno, non vedendo comparire la Memoria dettagliata, pubblico questa breve ed ultima Nota che risponde alle osservazioni da lui fattemi nella citata *risposta*.

Anzitutto osservo che se nel saggio Angeli-Rimini fatto sui composti di disidratazione dei glicoli ottenuti nell'ossidazione aceto-mercurica dei derivati propenilici, io ho adoperato un'eccessiva quantità di alcali, è perchè nelle prime pubblicazioni dello stesso prof. Angeli — che adoperava come reagente la soluzione acquosa del sale sodico dell'acido nitroidrossilaminico $H^2N^2O^3 + 2\,NaOH$ — ed in quella del prof. Rimini, non si trova per niente accennato alla limitazione dell'alcali, perciò l'aver ottenuto la reazione cromatica col sale ferrico nel caso mio speciale, operando nelle *precise* condizioni fino allora stabilite dai due autori della reazione mi autorizzava *allora*

atomico crescente, fino al cloro, non volendo far rilevare per ora che quanto riguarda la posizione dell'idrogeno rispetto agli altri elementi.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Politecnico di Torino.

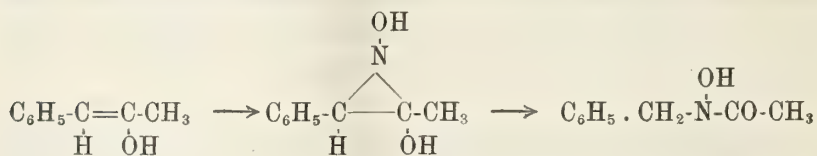
(2) Rend. R. Accad. Lincei, seduta 19 maggio 1912, pag. 622.

a concludere all'esistenza di un composto a funzione aldeidica e non chetonica, cosa che per me era completamente indifferente e di nessuna importanza per lo studio e sviluppo della mia reazione di ossidazione. Perciò non mi pare opportuna l'osservazione che il prof. Angeli fa in calce alla sua Nota a pag. 622, e s'egli mi avesse usato la cortesia di farmi leggere la sua Nota prima della stampa, come ho ritenuto doveroso farlo io per la risposta alla sua prima Nota, si sarebbe risparmiato un atto che non è certamente indicato nelle buone regole di monsignor Della Casa.

Ciò premesso entro nel corpo della questione.

La reazione Angeli-Rimini coll'acido del Piloty serve a differenziare le aldeidi dai chetoni quando si faccia col sale sodico di esso acido, ma se si opera nelle condizioni di alcalinità ben precisate dal prof. Rimini od in quelle non precisate del prof. Angeli e del Velardi ([1]), si corre il rischio di confondere alcuni chetoni con aldeidi, *perchè si ha la reazione cromatica* — quindi, pur riconoscendo il merito grandissimo del prof. Angeli per il perfezionamento introdotto in confronto dei metodi prima impiegati per la ricerca delle aldeidi, sarebbe stato desiderabile però una maggior specificazione riguardo all'alcalinità del mezzo. Il dire che avendo « io riconosciuto che la sua reazione può essere impiegata come diagnostica delle aldeidi quando invece di sovrasaturare con alcali adoperi il sale sodico dell'acido del Piloty in *altre parole in presenza di una quantità di alcali maggiore ancora di quella che io ho prescritta per il sàggio qualitativo* » è una chiacchiera sofistica, perchè egli non ha mai prescritto esattamente questa quantità — non dando allora importanza all'eccesso dell'alcali — ed anche inutile perchè non sappiamo, per ora, la reazione quantitativa di idrolisi del sale di Piloty nelle condizioni dell'esperimento.

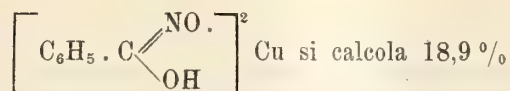
Il fenilacetone, disse dapprima il prof. Angeli, dà aldeide benzoica coll'alcali ed è questa che dà l'acido benzidrossamico, isolato poi dal sale di rame e quindi la reazione cromatica col sale ferrico. Però nella sua seconda Nota trova un altro composto ch'egli caratterizza come derivato acetilico della benzilidrossilamina. Questo composto sarebbe isomero con quello che io facevo derivare ([2]) dal prodotto di addizione del *nitrossile* « $= N.OH$ » alla forma *enolica* del fenilacetone. Non ci vorrà gran perspicacia nel lettore per rilevare la derivazione dei tre composti.

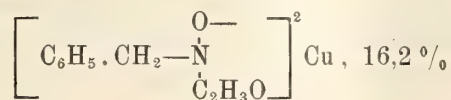
$$C_6H_5\text{-}\underset{\text{H}}{C}{=}\underset{\text{OH}}{C}\text{-}CH_3 \longrightarrow C_6H_5\text{-}\underset{\text{H}}{C}\overset{\overset{\text{OH}}{\text{N}}}{\diagup\!\diagdown}\underset{\text{OH}}{C}\text{-}CH_3 \longrightarrow C_6H_5\,.\,CH_2\text{-}\overset{\text{OH}}{N}\text{-}CO\text{-}CH_3$$

([1]) Gazz. chim. ital., 1904, pag. 66.
([2]) Rend. R. Accad. Lincei, 1911, pag. 248.

Aggiungerò ancora che nel mio modo di operare, apparentemente identico a quello del prof. Angeli, in qualche caso è stato il prodotto predominante. Ciò dipende certamente dalle quantità rispettive delle due forme tautomere del chetone sul quale si opera.

Un punto però sul quale debbo insistere perchè rappresenta un dato di fatto e non un'interpretazione e sul quale il prof. Angeli sorvola, è il quantitativo in rame del miscuglio dei sali greggi, che egli non ritiene utile di determinare. Secondo lui l'analisi immediata del miscuglio degli acidi gli avrebbe svelato l'acido benzidrossamico e l'acetilbenzilidrossilamina, come componenti principali quando i sali di rame siano ben lavati con acqua, alcool ed etere. Ora io osservo che il quantitativo di rame di questi sali è inferiore al tenore di rame che io ho trovato che raggiunge il 23,7 ed il 27,8 % nel miscuglio disseccato a 170°.

Infatti pel sale dell'acido benzidrossamico

$$\left[C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup NO . \\ \diagdown OH \end{matrix}\right]^2 Cu \text{ si calcola } 18,9\ \%$$

— pel sale dell'acetilbenzilidrossilamina

$$\left[C_6H_5 . CH_2—\overset{O—}{\underset{C_2H_3O}{N}}\right]^2 Cu ,\ 16,2\ \%$$

ed anche ammesso, come suppone il prof. Angeli che la colorazione *verde-cromo* o *verde-erba* del miscuglio sia dovuta a piccola quantità del sale ramico del fenilacetone, questo composto $\left(\begin{matrix} C_6H_5—C=C—CH_3 \\ \ \ \ \ \ \ \ \ H\ \ \ O— \end{matrix}\right)^2$ Cu conterrebbe 19,3 % di rame.

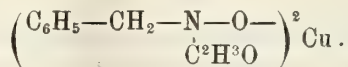
Ho voluto perciò ripetere questa parte dell'esperienza ed analizzare anche il miscuglio degli anioni più idrogeno accompagnandolo colla determinazione del quantitativo in rame delle diverse frazioni. Ho perciò estratto con etere acetico il complesso del sale di rame, dopo averlo trattato con acido solforico diluito e sul residuo dell'estratto etereo, massa cristallina, colorata in bruno e un po' peciosa, ho operato un frazionamento con quantità limitata di acqua alla temperatura ordinaria. Gr. 0,68 di acidi greggi ottenuti da gr. 10 di fenilacetone, agitati per circa 3 ore con 10 cm^3 di acqua alla temperatura ambiente dettero un filtrato scolorito, che svaporato nel vuoto sull'acido solforico lasciò un residuo cristallino bianco pesante gr. 0,122 fusibile tra 85° e 90° in un liquido rosso. Ridisciolto in acqua e trattato con soluzione satura, leggermente acidulata con acido acetico, di acetato ramico, dette un precipitato *verde-cromo* o *verde-erba*, microcristallino che contiene 27,6 % di rame. Questo sale riscaldato con ogni precau-

zione deflagra vivamente. Per determinare il rame per calcinazione ho usato l'artifizio di riscaldare la sostanza introdotta in un piccolo crogiuolo di porcellana col coperchio e pesato in un crogiuolo di platino capace e coperto.

Riscaldando lentamente il crogiuolo di platino coperto dall'orlo al fondo, si arriva a moderare la temperatura e quindi la decomposizione in modo che la deflagrazione non proietti materia fuori del crogiuolo di porcellana coperto che è nell'interno. Dai gr. 0,122 di acidi ottenni gr. 0,0548 di sale di rame lavato con acqua poi con alcool ed etere ed infine disseccato fino a costanza di peso nel vuoto su acido solforico.

Gr. 0,0269 sale	dettero gr. 0,0091 CuO	Cu %	27,02
" 0,0091 "	" " 0,0033 "	"	28,3
" 0,0167 "	" " 0,0058 "	"	27,7
		Media	27,6

La porzione di acidi indisciolta si cristallizzò due volte dall'alcool acquoso bollente, e si ha cristallizzato in belle laminette splendenti il derivato acetilico della benzilidrossilamina fusibile a 123-125°, che col cloruro ferrico dà intensa colorazione rosso-viola e che in soluzione idroalcoolica precipita colla soluzione — leggermente acidulata con acido acetico — di acetato ramico, il sale sotto forma di una polvere cristallina, grigio-violaceo, il cui quantitativo in rame corrisponde alla formola

$$\left(\begin{matrix} C_6H_5-CH_2-N-O- \\ \quad\quad\quad\quad C^2H^3O \end{matrix}\right)^2 Cu .$$

Gr. 0,0823 sale disseccato sul vuoto su acido solforico dettero alla calcinazione gr. 0,0166 di CuO

Cu % Trov. 16,11 Calc. 16,22.

Le acque madri idroalcooliche ridotte a metà volume depositarono una piccola quantità di acetobenzilidrossilamina, che venne filtrata e dal liquido si precipitò con soluzione — acidulata con acido acetico — di acetato ramico il benzidrossamato ramico, col suo colore *azzurro chiaro caratteristico*. La quantità di questo sale secco nel vuoto sull'acido solforico ammonta a gr. 0,0264 che alla calcinazione dettero gr. 0,0064 di CuO e quindi

Cu % Trov. 19,3 Calc. 18,93.

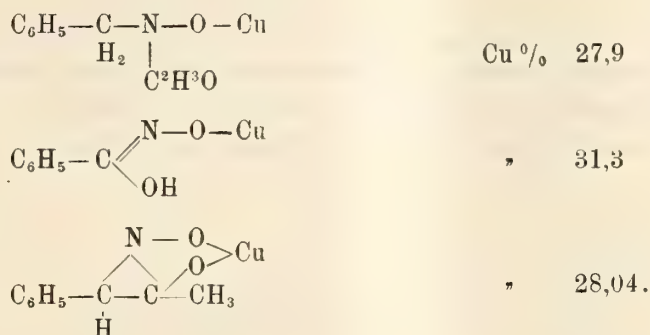
Da queste esperienze risulta quindi che il prodotto principale, circa $\frac{2}{3}$ del miscuglio dei sali di rame, è formato dall'acetilbenzilidrossilammina e la terza parte è una miscela di acido benzidrossamico e di un composto X, il cui sale di rame contiene 27,6 % di Cu.

Sarà questo composto il sale ramoso dell'acetilbenzilidrossilamina, od una miscela con benzidrossamato ramoso, oppure il sale ramico del composto di addizione del nitrossile « = N—OH » alla forma *enolica* del fenilacetone?

Tutti e tre questi composti richiedono un quantitavo di rame molto elevato.

$$C_6H_5—\underset{H_2}{C}—\underset{\underset{C^2H^3O}{|}}{N}—O—Cu \qquad Cu\ \% \quad 27{,}9$$

$$C_6H_5—C\begin{matrix}\diagup N—O—Cu \\ \diagdown OH\end{matrix} \qquad » \quad 31{,}3$$

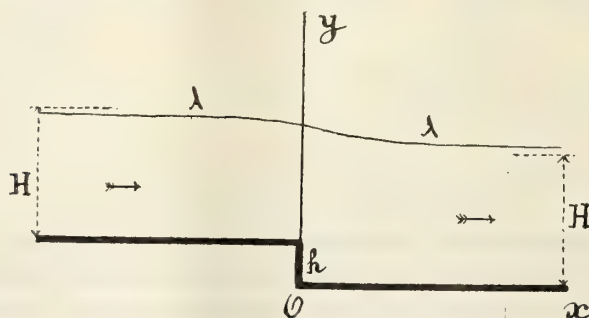
$$\begin{matrix} N — O \\ \diagup\ \diagdown \quad\ \diagup O \end{matrix} \!\!>\! Cu$$
$$C_6H_5—\underset{H}{C}—C—C—CH_3 \qquad » \quad 28{,}04.$$

Non ho più sostanza da controllare questa supposizione e lascio al prof. Angeli la cura, se lo riterrà interessante, di risolvere il problema sperimentale. Per me importa solo far rilevare che, anche il quantitativo di rame dei composti azotati ottenuti dai carbonilici nella disidratazione dei glicoli, tanto per il tenore in azoto, quanto per il rame, possono simulare la composizione dei composti ritenuti derivare dalle aldeidi *isomere*, cosa d'altronde anche ammessa dal prof. Angeli; e d'altra parte la disidratazione del miscuglio dei sali di rame può simulare anche un complesso con acqua di cristallizzazione, perchè l'azione del calore sul benzidrossamato di rame fa eliminare da questo composto dapprima acqua, solo a temperatura più elevata subisce una più pronfonda decomposizione. Perciò il dato di fatto del quantitativo di acqua 14,03 % [1] perduto alla temperatura di 170° dal complesso dei sali di rame permane, devo però modificare l'interpretazione attribuendo ad acqua di composizione di una parte dei sali componenti la miscela, quella che si ritenne acqua di cristallizzazione del composto $C_9H_9NO_2Cu$, $2H_2O$.

Con ciò, da parte mia, ritengo *definitivamente* chiusa la controversia col prof. Angeli, controversia che si dibatteva da più anni amichevolmente per lettera e che non sarebbe venuta al pubblico dibattito, almeno in quella forma, se non interveniva la pubblicazione aggressiva e ridicola di un mio antico collaboratore, il quale spinto da non so quale motivo o suggestionato forse da qualche interessato, ha dimostrato la sua inettitudine alla critica sperimentale.

[1] Rendic. R. Accad. Lincei, 1912, pag. 391.

Meccanica. — *Corrente rapida con brusco salto sul fondo.* Nota di U. Cisotti, presentata dal Socio T. Levi-Civita.

Questa Nota chiude una serie di questioni, di cui sto occupandomi da qualche tempo. Si tratta dell'influenza che hanno forme particolari del fondo di un canale, sull'andamento di una corrente rapida [1].

La forma particolare che intendo studiare ora è quella indicata in figura.

Come si vede il fondo presenta un salto brusco. L'appellativo *rapida*, attribuito alla corrente sta a significare nel caso attuale che la sua velocità assintotica c è abbastanza rilevante rispetto a $\sqrt{2gh}$ (h altezza del salto, g accelerazione della gravità) per cui del rapporto $\frac{\sqrt{2gh}}{c}$ sono trascurabili le potenze superiori alla prima. Allora la gravità non ha influenza sensibile sul moto della corrente [2] ed il problema può al solito, condursi alle quadrature. La valutazione di queste quadrature esige in generale l'impiego di trascendenti ellittiche, in modo piuttosto malagevole, e punto comodo per ricavare gli elementi più notevoli del fenomeno (forma del pelo libero λ). Diviene particolarmente spedita quando il salto è abbastanza piccolo. In modo preciso quando il rapporto $\frac{h}{H}$ (H è l'altezza assintotica del pelo libero sul fondo, sia a monte che a valle) può trattarsi come quantità di

[1] *Sull'intumescenza del pelo libero nei canali a fondo accidentato*, questi Rendiconti, vol. XXI, 5 maggio 1912, pp. 588-593; *Sulle onde superficiali dovute a particolare conformazione del fondo*, ibidem, 1 giugno 1912, pp. 704-708; *Onde brevi causate da accidentalità periodiche del fondo*, ibidem, 16 giugno 1912, pp. 760-764; *Intumescenze e depressioni che dislivelli del letto determinano in un canale scoverto*, ibidem, 6 aprile 1913, vol. XXII, pp. 417-422.

[2] Cfr. loc. cit.

primo ordine. Si hanno allora per il pelo libero λ le equazioni parametriche seguenti:

$$\text{(I)} \qquad \begin{cases} x = \dfrac{2H}{\pi}\left[\log\dfrac{1-\zeta}{1+\zeta} + \dfrac{h}{2H}\log\dfrac{8H}{h}\right], \\ y = H + h\left[\dfrac{1}{2} + \dfrac{2}{\pi}\operatorname{arc\,tg}\zeta\right] \\ \left(-1 \leq \zeta \leq 1 \quad \text{e} \quad -\dfrac{\pi}{4} \leq \operatorname{arc\,tg}\zeta \leq \dfrac{\pi}{4}\right), \end{cases}$$

il sistema di riferimento essendo quello indicato in figura.

La linea λ ha un flesso sul livello medio $\left(\text{retta } y = H + \dfrac{h}{2}\right)$ spostato dalla soglia verso valle di $\dfrac{h}{\pi}\log\dfrac{8H}{h}$; essa è inoltre simmetrica rispetto a questo punto, dove presenta pure la massima inclinazione $\dfrac{1}{2}\dfrac{h}{H}$ sull'orizzonte.

1. Introduco, al solito, le componenti u e v della velocità, il potenziale di velocità φ, la funzione di corrente ψ e pongo

$$(1) \qquad x + iy = z \quad , \quad u - iv = w \quad , \quad \varphi + i\psi = f;$$

w ed f, funzioni di z, sono legate fra loro dalla relazione

$$(2) \qquad \frac{df}{dz} = w.$$

Assumo la velocità assintotica $c = 1$. Colle solite posizioni

$$(3) \qquad z = z(f) \quad , \quad f = iH + \frac{2H}{\pi}\log\frac{1-\zeta}{1+\zeta},$$

il campo del moto si può rappresentare conformemente nel semicerchio

$$|\zeta| = |\xi + i\eta| = \left|\sqrt{\xi^2 + \eta^2}\right| \leq 1 \quad , \quad \eta \geq 0 \ \text{[1]}.$$

Allora chiamando ζ_0 un punto della semicirconferenza $|\zeta| = 1$, $\eta > 0$, la seguente relazione è l'integrale generale che corrisponde ad un salto di ampiezza qualunque, nelle supposte circostanze [2]:

$$(4) \qquad w = \sqrt{\frac{(\zeta - i)(1 - \zeta_0\zeta)}{(\zeta - \zeta_0)(1 - i\zeta)}}.$$

[1] Cfr. Colonnetti, *Sul moto di un liquido in un canale*, Rend. del Circ. Mat. di Palermo, 1911, tom. XXXII, pp. 51-87, § 6.

[2] Cfr. Cisotti, *Vene fluenti*, Rend. del Circ. Mat. di Palermo, 1908, tom. XXV, pag. 145, formula (37'), in cui si faccia: $n = 3$, $\vartheta_1 = 0$, $\vartheta_2 = -\frac{\pi}{2}$, $\vartheta_3 = 0$; $\zeta_1 = \zeta_0$, $\zeta_2 = i$ e si tenga presente che $w = e^{-i\omega}$.

Tenendo conto di (2) e (3) e notando che a $z=0$ corrisponde $z=i$, si ha

$$(5)\qquad z=\frac{4H}{\pi}\int_\zeta^i \frac{d\zeta}{1-\zeta^2}\sqrt{\frac{(\zeta-\zeta_0)(1-i\zeta)}{(\zeta-i)(1-\zeta_0\zeta)}}\,;$$

relazione questa che definisce il punto z del piano del moto da coordinare ad un punto ζ del piano ausiliario. In tal modo le (4) e (5) risolvono il problema propostoci, qualunque sia l'ampiezza h del salto, che è legata a ζ_0 dalla formula seguente:

$$(6)\qquad h=\frac{4H}{i\pi}\int_{\zeta_0}^i \frac{d\zeta}{1-\zeta^2}\sqrt{\frac{(\zeta-\zeta_0)(1-i\xi)}{(\zeta-i)(1-\zeta_0\zeta)}}\,.$$

Gli integrali che compariscono nei secondi membri di (5) e (6) si possono esprimere mediante trascendenti ellittiche.

Mi limiterò ad assegnare la forma del pelo libero λ quando h è abbastanza piccolo rispetto ad H. Il calcolo degli integrali accennati conduce allora rapidamente ad espressioni definitive ed esaurienti.

2. Sia σ_0 l'argomento di ζ_0: si abbia cioè $\zeta_0=e^{i\sigma_0}$, e poniamo

$$\sigma_0=\frac{\pi}{2}-\varepsilon\,,$$

designando ε un numero di cui sono trascurabili le potenze superiori alla prima. Poichè per tale ipotesi è $\zeta_0=i+\varepsilon$, la (5) diviene

$$z=\frac{4H}{\pi}\int_\zeta^i \frac{d\zeta}{1-\zeta^3}\left\{1+\frac{1}{2}\frac{\varepsilon\zeta}{1-i\zeta}\right\}\sqrt{1-\frac{\varepsilon}{\zeta-1}}\,,$$

che, integrata, porge

$$(7)\qquad z=i\varepsilon H+\frac{2H}{\pi}\left[\log\frac{1+\frac{1}{4}\varepsilon(1-i)+\sqrt{1-\frac{\varepsilon}{\zeta-i}}}{1+\frac{1}{4}\varepsilon(1-i)-\sqrt{1-\frac{\varepsilon}{\zeta-i}}}-\right.$$

$$-\log\frac{1-\frac{1}{4}\varepsilon(1+i)+\sqrt{1-\frac{\varepsilon}{\zeta-i}}}{1-\frac{1}{4}\varepsilon(1+i)-\sqrt{1-\frac{\varepsilon}{\zeta-i}}}+$$

$$\left.+\frac{\varepsilon}{2}\log\frac{1-\frac{1}{4}i\varepsilon+\sqrt{1-\frac{\varepsilon}{\zeta-i}}}{1-\frac{1}{4}i\varepsilon-\sqrt{1-\frac{\varepsilon}{\zeta-i}}}\right].$$

Equazioni parametriche del pelo libero λ. — Per far descrivere all'affissa z il pelo libero, bisogna che ζ percorra l'asse reale; precisamente quando ζ varia da 1 fino a -1 si descrive λ dall'infinito a monte fino all'infinito a valle. Se si nota che, essendo ζ reale e quindi $|\zeta - i| \geq 1$, si ha

$$\sqrt{1 - \frac{\varepsilon}{\zeta - i}} = 1 - \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{\zeta - i} \ [1],$$

dalla (7), ponendo $z = x + iy$ e separando la parte reale dalla immaginaria si hanno, colla voluta approssimazione, le seguenti equazioni parametriche di λ:

$$(8) \qquad \begin{cases} x = \dfrac{2H}{\pi}\left[\log\dfrac{1-\zeta}{1+\zeta} - \dfrac{\varepsilon}{2}\log\dfrac{\varepsilon}{8}\right], \\ y = \dfrac{1}{2}\varepsilon H + H\left[1 + \dfrac{2\varepsilon}{\pi}\operatorname{arc\,tg}\zeta\right]. \end{cases}$$

Per esprimere la costante ε in funzione di h e di H, basta notare che per $\zeta = 1$ (che corrisponde al punto all'∞ a monte) dev'essere $y = H + h$.

Dalla seconda di (8) scende allora

$$(9) \qquad \varepsilon = \frac{h}{H}.$$

Dalle (8) si passa così, senz'altro, alle (I) sostituendo ad ε la sua espressione (9).

Dalla seconda di (I) scende che per $\zeta = -1$ (corrispondente al punto all'∞ a valle) è $y = H$, come era evidente *a priori*.

Inclinazione del pelo libero. - Inclinazione massima. - Flesso. — L'angolo ϑ che la tangente al pelo libero in un generico suo punto forma coll'asse x, contato positivamente fra 0 e π nel verso $x \longrightarrow y$, è definito, mediante il parametro ζ nel modo seguente:

$$\vartheta = i \log w = \frac{i}{2}\log\frac{(\zeta - i)(1 - \zeta_0\zeta)}{(1 - i\varepsilon)(\zeta - \zeta_0)} \quad (-1 \leq \zeta \leq 1).$$

Poichè $\zeta_0 = i + \varepsilon = i + \dfrac{h}{H}$ avremo colla solita approssimazione

$$\vartheta = \frac{h}{2H}\left\{1 - \frac{2}{\zeta^2 + 1}\right\}.$$

Da queste apparisce che quando ζ varia da 1 fino a 0 ϑ decresce da 0

[1] Va da sè che, pur limitandosi ai termini di prim'ordine in ε un tale sviluppo non è legittimo in un campo che contenga il punto i.

fino a $-\frac{1}{2}\frac{h}{\mathrm{H}}$, e quando ζ varia da 0 fino a -1 ϑ cresce da $-\frac{1}{2}\frac{h}{\mathrm{H}}$ fino a 0. Per $\zeta = 0$ il pelo libero presenta dunque un flesso. Basta porre di conseguenza $\zeta = 0$ nelle (I) per averne le coordinate. Si ottiene

$$x = \frac{h}{\pi} \log \frac{8\mathrm{H}}{h} \quad , \quad y = \mathrm{H} + \frac{h}{2} .$$

Il punto di flesso si trova sul livello medio $\left(y = \mathrm{H} + \frac{h}{2}\right)$ *spostato dalla soglia verso valle di* $\frac{h}{\pi} \log \frac{8\mathrm{H}}{h}$.

Dalle equazioni parametriche (I) ovviamente si scorge che il pelo libero λ è simmetrico rispetto a questo punto.

Matematica. — *Sugli integrali doppii.* Nota di GUIDO FUBINI, presentata dal Socio C. SEGRE.

In una Nota pubblicata in questi stessi Rendiconti (aprile 1907) ho dimostrato nel caso più generale che, se $f(x, y)$ è una funzione definita in un qualsiasi campo σ del piano x, y, allora [1] vale la:

$$\int_{(\sigma)} f(x, y)\, d\sigma = \int_\sigma dy \int f(x, y)\, dx \tag{1}$$

quando esiste il primo membro (e *per conseguenza* anche il secondo). Ho così dimostrato che *in ogni caso* un integrale superficiale si può (ammesso naturalmente che esista) trasformare in un integrale doppio. Sorge spontanea la domanda se sia vero il teorema reciproco; se cioè sia lecito scrivere la (1), quando soltanto si sappia *che esiste il secondo membro*, se cioè in ogni caso un integrale doppio sia uguale a un integrale superficiale. Questa domanda include in sè l'esame dei casi più importanti, in cui *è lecito invertire l'ordine delle integrazioni.*

Ad essa non mi è riuscito dare risposta, che supponendo nota *a priori* la misurabilità della $f(x, y)$ [2]. Per funzioni $f(x, y)$ non misurabili evidentemente la (1) non ha significato: e del resto la limitazione così posta

[1] Qui e nelle seguenti pagine è sempre sottinteso che un campo, a cui si estenda una integrazione, sia *misurabile e limitato.*

[2] Resta così ancora posta la domanda se una funzione $f(x, y)$ misurabile come funzione della x e misurabile come funzione della y sia anche superficialmente misurabile; o più semplicemente, se un gruppo di punti del piano (y, x), di cui sia misurabile l'intersezione con una parallela all'uno o all'altro degli assi coordinati, sia anche superficialmente misurabile.

al nostro risultato non ha alcuna importanza per le applicazioni, perchè nessun algoritmo analitico può condurre a funzioni non misurabili.

Nel campo poi delle funzioni misurabili la risposta che si dà alla nostra domanda è così semplice e fors'anche notevole, che sono indotto a pubblicarla in questa Nota.

Consideriamo i due integrali, che figurano nella (1)

$$\int_\sigma f(x\,,y)\,d\sigma \tag{2}$$

$$\int_\sigma dy \int f(x\,,y)\,dx\,. \tag{3}$$

Il primo di essi gode di una proprietà (immediata conseguenza della definizione di integrali del Lebesgue), la quale, come vedremo con esempii, non è sempre goduta da (3), che si enuncia così: *Se esiste l'integrale* (2), *esiste anche l'integrale della* $f(x\,,y)$ *esteso a un qualsiasi* (*misurabile*) *gruppo di punti* σ' *subordinato di* σ. Questa proprietà costituisce appunto il nocciolo del nostro problema, come risulta dal seguente

Teorema. — *Condizione necessaria e sufficiente affinchè l'integrale doppio* $\int_\sigma dy \int f(x\,,y)\,dx$ *di una funzione misurabile* $f(x\,,y)$ *esteso a un campo limitato e misurabile* σ *si possa considerare come l'integrale superficiale* $\int_\sigma f\,d\sigma$ *della* f *esteso a* σ, *è che esista lo* $\int_\sigma dy \int f\,dx$ *esteso a un qualsiasi campo* (*misurabile*) σ' *parziale di* σ. *Cioè, allora e allora soltanto che è soddisfatta questa condizione*:

1°) *esiste l'integrale* $\int_\sigma f\,d\sigma$ *della* f *esteso a* σ, e quindi (per i risultati della mia Nota citata)

2°) *esiste anche l'altro integrale doppio* $\int_\sigma dx \int f(x\,,y)\,dy$;

3°) *l'integrale superficiale, e i due integrali doppii citati sono uguali tra di loro.* E quindi in particolare nel calcolo degli integrali doppii *si può invertire l'ordine delle integrazioni.*

Resta così completamente trattata la questione di sapere fino a qual punto sieno equivalenti i due concetti fondamentali del calcolo di « *integrali doppii* » e di « *integrali superficiali* ».

Daremo infine esempii di funzioni, per cui, pure esistendo un integrale doppio esteso a un campo σ, non esiste il corrispondente integrale superficiale, e i due integrali doppii non sono uguali fra loro.

È importante notare che la esistenza di $\int_\sigma dy \int f(x, y)\, dx$ porta di conseguenza l'esistenza dello stesso integrale esteso a un qualsiasi (misurabile) campo parziale σ' di σ in casi molto ampii: *quando p. es. la* $f(x, y)$ *è limitata,* od anche più generalmente *quando la* $f(x, y)$ *ha sempre lo stesso segno* (o tale diventa con l'aggiunta di una opportuna costante, ossia *quando la* $f(x, y)$ *è limitata in un verso*). Per tali funzioni dunque *la sola esistenza di* $\int_\sigma dy \int f(x, y)\, dx$ *basta perchè esista l'integrale superficiale* $\int_\sigma f\, d\sigma$ *e sia uguale al precedente integrale doppio, e perchè sia lecito nel calcolo di questo integrale invertire l'ordine dèlle integrazioni.*

Dimostriamo il teorema enunciato. Supponiamo esista

$$\int_\sigma dy \int f(x, y)\, dx$$

e che esista pure $\int dy \int f\, dx$ esteso a un qualsiasi campo subordinato σ'. Siano p, n i due gruppi di punti del campo σ, ove la $f(x, y)$ è rispettivamente non minore, oppure minore di zero. Siano σ_r, p_r, n_r l'insieme dei punti di σ, oppure di p, oppure di n, ove il valore assoluto di $f(x, y)$ non supera l'intero positivo r.

Con $(p, y), (n, y), (p_r, y)$, ecc. intendiamo il gruppo dei punti comuni a una retta $y = \text{cost}$, e al gruppo p, oppure al gruppo n, oppure al gruppo p_r, ecc.

Dall'esistenza supposta di $\int_p dy \int f(x, y)\, dx$ (si ricordi che p è un gruppo di punti subordinato di σ) segue che per una retta generica $y = \text{cost}$ (cioè per ogni retta $y = \text{cost}$, escluso al più un aggregato di misura nulla di tali rette) esiste

$$(5) \qquad \int_{(p, y)} f(x, y)\, dx = \lim_{r=\infty} \int_{(p_r, y)} f(x, y)\, dx \ \text{[1]}.$$

Quindi:

$$(6) \qquad \int_{(p)} dy \int f(x, y)\, dx = \int dy \int_{(p, y)} f(x, y)\, dx =$$

$$= \int \left[\lim_{r=\infty} \int_{(p_r, y)} f(x, y)\, dx \right] dy .$$

[1] Questa uguaglianza discende immediatamente dalla definizione di integrale del Lebesgue.

Poichè p_{r+1} contiene p_r, e la $f(x, y)$ è in p non negativa, lo

$$\int_{(p_r, y)} f(x, y)\, dx$$

è una funzione della x, che *non decresce* al crescere dell'indice r. Quindi nella (6) è invertibile il segno di integrale col segno di limite, cosicchè

$$(7) \qquad \int_{(p)} dy \int f(x, y)\, dx = \lim_{r=\infty} \int dy \int_{(p_r, y)} f(x, y)\, dx =$$

$$= \lim_{r=\infty} \int_{(p_r)} dy \int f(x, y)\, dx .$$

Poichè in p_r la $f(x, y)$ è limitata, per il teorema della mia Nota citata, l'integrale del 3° membro della (7) vale l'integrale superficiale $\int_{(p_r)} f(x, y)\, d\sigma$ della $f(x, y)$ esteso al gruppo p_r. Cosicchè:

$$(8) \qquad \int_{(p)} dy \int f(x, y)\, dx = \lim \int_{(p_r)} f(x, y)\, d\sigma$$

ossia, per definizione di integrale superficiale,

$$\int_{(p)} dy \int f(x, y)\, dx = \int_{(p)} f(x, y)\, d\sigma .$$

Una formula analoga si dimostra per gli integrali estesi al gruppo di punti n. Sommando, ed osservando che $p + n = \sigma$, si deduce il nostro teorema.

Osservazione. — Se noi senz'altro applicassimo allo stesso campo σ le considerazioni testè svolte per il gruppo p, vedremmo che per dimostrare la

$$\int_{(\sigma)} f(x, y)\, d\sigma = \int_{\sigma} dy \int f(x, y)\, dx$$

nell'*ipotesi che esista il secondo membro*, basta provare che

$$\lim_{r=\infty} \int dy \int_{(\sigma_r, y)} f(x, y)\, dx = \int \left[\lim_{r=\infty} \int_{(\sigma_r, y)} f(x, y)\, dx \right] dy$$

nell'*ipotesi che esista il secondo membro*. Siamo così ridotti ad un problema di invertibilità dei segni di integrale e di limite, cioè a un problema identico al problema dell'integrazione per serie, che ha avuto una trattazione completa per opera del Lebesgue, di B. Levi, di G. Vitali.

Può essere interessante il notare con esempii come possa esistere l'integrale doppio $\int_\sigma dy \int f(x, y)\, dx$ esteso a un campo σ senza che esistano gli integrali analoghi estesi ai campi parziali, e quindi senza che esista il corrispondente integrale superficiale $\int_\sigma f(x, y)\, d\sigma$. Proveremo pure che in tale caso non è generalmente lecito invertire l'ordine delle integrazioni. Questi esempii serviranno anzi a porre in giusta luce il nostro risultato.

Sia σ un rettangolo con i lati paralleli agli assi coordinati; dividiamo un lato g parallelo all'asse delle x in infiniti segmentini $g_1, g_2, g_3, \ldots$; il primo dei quali sia la metà di g, e ciascuno dei segmenti g_r sia contiguo al precedente g_{r-1} ed abbia una lunghezza uguale alla metà di quella di g_{r-1}. Dividiamo corrispondentemente ogni corda di σ parallela a g. Indichiamo con g_r anche la lunghezza di g_r; e con

$$\psi(y) = \psi_1(y) + \psi_2(y) + \psi_3(y) + \cdots$$

una serie convergente ma non integrabile termine a termine, pure essendo le $\psi(y)$, $\psi_r(y)$ funzioni integrabili definite per i valori di y corrispondenti a punti di σ.

Costruiamo in σ una funzione $f(x, y)$ con questa legge. In un punto di σ, la cui proiezione su g cade entro g_r, il valore della $f(x, y)$ sia $\frac{1}{g_r}\psi_r(y)$; il valore di $f(x, y)$ in un punto di σ, la cui proiezione su g separi due segmenti consecutivi g_{r-1}, g_r sia arbitrario. In altre parole $f(x, y)$ valga $\frac{1}{g_i}\psi_i(y)$ dentro il rettangolo h_i avente per base il segmento g_i, e per altezza l'altezza di σ.

Si trova facilmente:

$$(9)\qquad \begin{aligned} &\int_{(\sigma, y)} f(x, y)\, dx = \psi_1(y) + \psi_2(y) + \cdots = \psi(y) \\ &\int dy \int_{(\sigma, y)} f\, dx = \int \{\psi_1(y) + \psi_2(y) + \cdots\}\, dy = \int \psi(y)\, dy \end{aligned}$$

$$(10)\qquad \begin{aligned} \int_\sigma f(x, y)\, d\sigma &= \lim_{r=\infty} \int_{(h_1 + h_2 + \cdots + h_r)} f(x, y)\, d\sigma = \\ &= \lim_{r=\infty} \sum_1^r \int dy \int_{g_i} f(x, y)\, dx = \lim_{r=\infty} \sum_1^r \int \psi_i(y)\, dy. \end{aligned}$$

La (10) si può scrivere *soltanto ammettendo che ne esista il primo membro*. E similmente si trova

$$\int_{(\sigma, x)} f(x, y)\, dy = \frac{1}{g_i} \int \psi_i(y)\, dy$$

ammesso che il valore costante dato alla x appartenga al segmento g_i. Se ne deduce

$$\int_\sigma dx \int_{(\sigma, x)} f(x \cdot y)\, dy = \sum_1^\infty \int \psi_i(y)\, dy , \tag{11}$$

ammesso che il primo membro esista.

Ora dalle nostre ipotesi segue che, pure esistendo il secondo membro di (9), possono non esistere i secondi membri di (10), (11); i quali, pure esistendo, possono essere distinti da quello.

Può dunque benissimo avvenire che non sia lecito invertire l'ordine delle integrazioni, od anche senz'altro che non esista l'integrale superficiale della $f(x, y)$.

Matematica. — *Coppie di superficie coniugate in deformazione.* Nota di MAURO PICONE, presentata dal Socio L. BIANCHI.

1. Il Bianchi [1] dice che due superficie S e S_1 sono *coniugate in deformazione* quando è possibile porre tra i loro punti una tal corrispondenza che ad ogni sistema di linee asintotiche attuali o virtuali sull'una corrisponda sull'altra un sistema di linee parimente asintotiche attuali o virtuali.

I due problemi di deformare la superficie S ovvero la S_1 sono da riguardarsi come intrinsecamente equivalenti, onde l'interesse di risolvere il seguente problema posto dal Bianchi:

Determinare le coppie di ds^2 che possono appartenere a coppie di superficie coniugate in deformazione [2].

Questo problema è stato completamente risoluto dal Bianchi e dal Servant [3], ed eccone la soluzione:

Se una superficie ne ammette un'altra coniugata in deformazione o essa (o la sua coniugata) è applicabile sopra una falda dell'evoluta di una superficie a curvatura costante positiva o sopra la più generale quadrica.

A questo teorema si è giunti per due diversi procedimenti analitici; quello usato dal Bianchi nella Nota citata è limitato al caso in cui i ds^2

[1] Bianchi, *Sopra un problema relativo alla teoria della deformazione delle superficie*, Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, tom. XI, 1° sem. 1902; e *Lezioni di geometria differenziale*, vol. III, §§ 68 e seg.

[2] Sottintendiamo sempre le due superficie non ottenibili l'una dall'altra per una omotetia, poichè, com'è ovvio, due superficie omotetiche son sempre coniugate in deformazione.

[3] Bianchi, (N. c.); Servant, *Sur la deformation des surfaees*, Comptes Rendus, tom. 136, 1° sem. 1903.

appartengono a superficie di rotazione, quello seguito dal Servant al caso in cui i ds^2 non appartengono a superficie di rotazione. Inoltre nella breve Nota del Servant non è esposta la parte della ricerca che più interessa di esaminare a fondo, l'integrazione cioè dell'equazione differenziale a cui egli riduce il problema.

Credo utile perciò pubblicare questa breve Nota in cui ritrovo insieme i risultati del Bianchi e del Servant, accuratamente esponendo l'*immediata* completa integrazione dell'equazione differenziale nella quale traduco il problema di Bianchi.

2. Se gli elementi lineari ds^2 e ds_1^2 appartengono a coppie di superficie coniugate in deformazione, indicandone con $-\frac{1}{\varrho^2}$ e $-\frac{1}{\varrho_1^2}$ le rispettive curvatura e con $\begin{Bmatrix} ik \\ l \end{Bmatrix}, \begin{Bmatrix} ik \\ l \end{Bmatrix}_1$ i rispettivi simboli di Christoffel, devono verificarsi (ved. Bianchi, loc. cit.) le seguenti relazioni, *necessarie e sufficienti*,

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} &\begin{Bmatrix} 11 \\ 2 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 11 \\ 2 \end{Bmatrix}_1, \quad \begin{Bmatrix} 22 \\ 1 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 22 \\ 1 \end{Bmatrix}_1, \\ &\begin{Bmatrix} 11 \\ 1 \end{Bmatrix} - 2\begin{Bmatrix} 12 \\ 2 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 11 \\ 1 \end{Bmatrix}_1 - 2\begin{Bmatrix} 12 \\ 2 \end{Bmatrix}_1, \quad \begin{Bmatrix} 22 \\ 2 \end{Bmatrix} - 2\begin{Bmatrix} 12 \\ 1 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 22 \\ 2 \end{Bmatrix}_1 - 2\begin{Bmatrix} 12 \\ 1 \end{Bmatrix}_1, \\ &\frac{\partial \log \varrho}{\partial u} - 2\begin{Bmatrix} 12 \\ 2 \end{Bmatrix} = \frac{\partial \log \varrho_1}{\partial u} - 2\begin{Bmatrix} 12 \\ 2 \end{Bmatrix}_1, \\ &\frac{\partial \log \varrho}{\partial v} - 2\begin{Bmatrix} 12 \\ 1 \end{Bmatrix} = \frac{\partial \log \varrho_1}{\partial v} - 2\begin{Bmatrix} 12 \\ 1 \end{Bmatrix}_1 . \end{aligned}\right.$$

Dalle prime quattro equazioni si deduce che nella corrispondenza fra le due superficie si corrispondono le geodetiche, si potrà dunque ([1]) porre:

$$ds^2 = \{\alpha(u) - \beta(v)\}\,(du^2 + dv^2),$$

$$ds_1^2 = \left\{\frac{1}{\beta(v) + c} - \frac{1}{\alpha(u) + c}\right\}\left\{\frac{du^2}{\alpha(u) + c} + \frac{dv^2}{\beta(v) + c}\right\},$$

c designando una costante arbitraria. Assunti ds^2 e ds_1^2 sotto questa forma riescono sempre soddisfatte le prime quattro delle relazioni (1), si tratta dunque di determinare $\alpha(u)$ e $\beta(v)$ in modo che riescano altresì soddisfatte le ultime due:

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial u}\log\frac{\varrho}{\varrho_1} = 2\begin{Bmatrix} 12 \\ 2 \end{Bmatrix} - 2\begin{Bmatrix} 12 \\ 2 \end{Bmatrix}_1, \\ &\frac{\partial}{\partial v}\log\frac{\varrho}{\varrho_1} = 2\begin{Bmatrix} 12 \\ 1 \end{Bmatrix} - 2\begin{Bmatrix} 12 \\ 1 \end{Bmatrix}_1 . \end{aligned}\right.$$

([1]) Dini, *Sopra un problema della rappresentazione geografica di una superficie sopra un'altra*, Annali di Matematica, tom. III, 1869; Darboux, *Leçons sur la théorie générale des surfaces*, tom. III, cap. III.

Ma si ha

$$2\begin{Bmatrix}12\\2\end{Bmatrix}-2\begin{Bmatrix}12\\2\end{Bmatrix}_1=\frac{d}{du}\log(\alpha+c)\ ,\ 2\begin{Bmatrix}12\\1\end{Bmatrix}-2\begin{Bmatrix}12\\1\end{Bmatrix}_1=\frac{d}{dv}\log(\beta+c),$$

per cui le (2) equivalgono alla seguente unica relazione

$$\frac{1}{\varrho_1^2}=\frac{m(\alpha+c)^2(\beta+c)^2}{\varrho^2}\,, \tag{3}$$

dove m designa una costante arbitraria. Poniamo

$$\alpha+c=a^2\quad,\quad\beta+c=b^2\,,$$

si avrà

$$\frac{1}{\varrho^2}=\frac{(aa''-a'^2)\,a^2+(bb''-b'^2)\,b^2-(aa''+a'^2)\,b^2-(bb''+b'^2)\,a^2}{(a^2-b^2)^3}$$

$$\frac{1}{\varrho_1^2}=a^3\,b^3\,\frac{(ba''-ab'')\,(a^2-b^2)-2ab(a'^2+b'^2)}{(a^2-b^2)^3}\,,$$

e la (3), se poniamo

$$a^2a''(1-ma^2)-aa'^2(2-ma^2)=A_1\ ,\ b^2b''(1-mb^2)-bb'^2(2-mb^2)=B_1\,,$$

$$-a''(1-ma^2)+maa'^2=A_2\ ,\qquad -b''(1-mb^2)+mbb'^2=B_2\,,$$

si traduce nella seguente equazione differenziale fra a e b:

$$A_1b+A_2b^3+aB_1+a^3B_2=0\,, \tag{4}$$

che si tratta di integrare.

Conviene ora esaminare separatamente il caso in cui il ds^2 appartiene ad una superficie di rotazione dall'altro in cui non vi appartiene.

3. *Caso delle superficie di rotazione.* — Si potrà supporre $b^2=\text{cost.}=1$, risulterà $B_1=B_2=0$, e si deve ricavare a dalla seguente equazione differenziale

$$A_1+A_2=0\,,$$

che si scrive

$$aa''(a^2-1)(1-ma^2)=aa'^2(2-m-ma^2)\,,$$

od anche

$$\frac{a''}{a'}=\frac{2aa'}{a^2-1}+\frac{maa'}{1-ma^2}\,,$$

da cui integrando si trae

$$\frac{du}{da}=c\,\frac{\sqrt{1-ma^2}}{a^2-1}\,.$$

Si ha pertanto

$$ds^2 = c^2 \frac{1 - ma^2}{a^2 - 1} da^2 + (a^2 - 1)\, dv^2,$$

$$ds_1^2 = c^2 \frac{1 - ma^2}{a^4(a^2 - 1)} da^2 + \frac{a^2 - 1}{a^2} dv^2,$$

e ponendo $a^2 - 1 = r^2$, $1 - \frac{1}{a^2} = r_1^2$,

$$ds^2 = c^2 \left(\frac{1}{1 + r^2} - m \right) dr^2 + r^2\, dv^2,$$

$$ds_1^2 = c^2 \left(1 - \frac{m}{1 - r_1^2} \right) dr_1^2 + r_1^2\, dv^2.$$

È il risultato del Bianchi. Per $m = 1$ e c puramente immaginaria il primo degli elementi lineari scritti appartiene ad una falda dell'evoluta di una superficie a curvatura costante positiva $-\frac{1}{c^2}$; per $m \neq 1$ entrambi i ds^2 scritti appartengono a quadriche di rotazione [1].

4. *Caso in cui le due superficie non sono di rotazione.* — Si dovrà allora cercare di soddisfare alla (4) con due funzioni $a(u)$ e $b(v)$, nessuna delle due costanti. Se b non è costante sarà possibile scegliere due valori v_1 e v_2 della v per modo che risulti $b^2(v_1) \neq b^2(v_2)$. Scriviamo la (4) per ciascuno dei due indicati valori della v, lasciando la u affatto variabile, verremo così a scrivere due equazioni lineari e distinte a coefficienti costanti a cui soddisfano le funzioni A_1, A_2, a, a^3, equazioni che, potendosi risolvere rispetto alle A_1 e A_2, daranno

$$(5) \qquad \begin{cases} A_1 = c_{11} a + c_{12} a^3, \\ A_2 = c_{21} a + c_{22} a^3, \end{cases}$$

dove le c_{ik} designano delle costanti. Introduciamo le espressioni (5) delle A_1, A_2 nella (4) e ordiniamo rispetto alle potenze a, a^3; la (4) così scritta, se non risultasse nullo ciascun coefficiente nel detto ordinamento, esprimerebbe per ogni valore di v una relazione lineare a coefficienti costanti fra le funzioni a, a^3, circostanza questa che non può aver luogo per a diversa da una costante. Segue da ciò che, come la funzione $a(u)$ deve soddisfare alle due equazioni (5), così la $b(v)$ deve soddisfare alle seguenti due:

$$(6) \qquad \begin{cases} B_1 = - c_{11} b - c_{21} b^3, \\ B_2 = - c_{12} b - c_{22} b^3. \end{cases}$$

[1] Per $m = 1$ e c reale (positiva) il ds_1^2 appartiene al *catenoide* di parametro c, ma il ds^2 ad una superficie immaginaria. Per un esauriente esame delle ulteriori circostanze geometriche cfr. la N. c. del Bianchi.

Dopo ciò tutto è ricondotto alla ricerca di tali valori per le costanti c_{ik} (fino ad ora indeterminate) che ciascuno dei sistemi (5) e (6) ammetta una soluzione, nella rispettiva funzione incognita, diversa da una costante.

Ora, sommando le due equazioni del sistema (5) dopo aver diviso la prima e moltiplicato la seconda per a, si deduce

$$2a'^2(ma^2-1)=c_{11}+(c_{12}+c_{21})\,a^2+c_{22}\,a^4\,, \tag{7}$$

equazione che definisce a. La funzione a definita dalla (7) soddisfa alla equazione

$$A_2=\frac{c_{12}+c_{21}}{2}\,a+c_{22}a^3\,,$$

ottenuta da quella derivando e dividendo per a' (diversa da zero); per cui affinchè essa a soddisfi alle (5) occorre e basta che sia

$$c_{12}=c_{21}\,, \tag{8}$$

rimanendo c_{11} e c_{22} affatto arbitrarie. Valendo la (8) si ha altresì che la funzione b definita dall'equazione

$$2b'^2(mb^2-1)=-c_{11}-(c_{12}+c_{21})\,b^2-c_{22}\,b^4\,,$$

soddisfa alle (6).

Si avranno pertanto le seguenti espressioni per la più generale coppia di ds^2 coniugati in deformazione, non appartenenti a superficie di rotazione,

$$ds^2=2(a^2-b^2)\left\{\frac{(ma^2-1)\,da^2}{c_0+c_1a^2+c_2a^4}+\frac{(1-mb^2)\,db^2}{c_0+c_1b^2+c_2b^4}\right\}\,,$$

$$ds_1^2=2\left(\frac{1}{b^2}-\frac{1}{a^2}\right)\left\{\frac{(ma^2-1)\,da^2}{a^2(c_0+c_1a^2+c_2a^4)}+\frac{(1-mb^2)\,db^2}{b^2(c_0+c_1b+c_2b^4)}\right\}\,,$$

$c_0\,,c_1\,,c_2$ designando costanti arbitrarie. Si può a meno di omotetie supporre $m=1$ e trascurare i fattori costanti per cui risultano moltiplicati i due ds^2, se, ciò sottinteso, si pone

$$a^2=\xi\;,\;b^2=\eta\quad;\quad\frac{1}{a^2}=\xi_1\;,\;\frac{1}{b^2}=\eta_1\,.$$

si avranno le seguenti espressioni per gli ottenuti ds^2:

$$ds^2=(\xi-\eta)\left\{\frac{(\xi-1)\,d\xi^2}{c_0\xi+c_1\xi^2+c_2\xi^3}+\frac{(1-\eta)\,d\eta^2}{c_0\eta+c_1\eta^2+c_2\eta^3}\right\}\,, \tag{a}$$

$$ds_1^2=(\xi_1-\eta_1)\left\{\frac{(\xi_1-1)\,d\xi_1^2}{c_2\xi_1+c_1\xi_1^2+c_0\xi_1^3}+\frac{(1-\eta_1)\,d\eta_1^2}{c_2\eta_1+c_1\eta_1^2+c_0\eta_1^3}\right\}\,, \tag{b}$$

entrambi appartenenti alla più generale quadrica. È il risultato del Servant.

Per quanto riguarda le relazioni geometriche tra le due quadriche coniugate in deformazione, aventi gli elementi lineari dati dalle (a) e (b), vedasi la Nota del Bianchi: *Sulle quadriche coniugate in deformazione* [1] nella quale, indipendentemente dai risultati del Servant, trovansi determinate tutte le coppie di quadriche coniugate in deformazione.

Matematica. — *Osservazioni sulle funzioni continue.* Nota di Gustavo Sannia, presentata dal Socio E. D'Ovidio.

Consideriamo una funzione $y=f(x)$ definita in un intervallo (finito o infinito) I, i cui valori esauriscano un intervallo (finito o infinito) J, il quale faccia parte del campo di esistenza di un'altra funzione $z=g(y)$; sicchè si possa anche considerare z come funzione (di funzione) di x in I:

$$z=g(f(x))=\mathrm{F}(x).$$

Come è noto, se $f(x)$ e $g(y)$ sono continue in I ed J, anche $\mathrm{F}(x)$ è continua in I. Ora è naturale ed utile il domandarsi se, ammessa la continuità per altre due, g ed F o f ed F, delle tre funzioni f, g ed F, ne segua ancora necessariamente la continuità per la terza f o g.

Si vede subito che: a) *se* $\mathrm{F}(x)$ *è continua in* I *e* $g(y)$ *è continua in* J, $f(x)$ *non è necessariamente continua in* I [2].

Dimostreremo invece che: b) *se* $f(x)$ *ed* $\mathrm{F}(x)$ *sono continue in* I, *anche* $g(y)$ *è continua in* J.

Premettiamo un lemma.

Sia $y=f(x)$ *una funzione continua in* I *e* γ *un punto interno in senso stretto all'intervallo* J *formato dai suoi valori. Fra tutti i punti di* I *ove* $f(x)$ *assume il valore* γ *ve n'è sempre almeno uno* c' *in un intorno (almeno sinistro o destro) del quale i valori assunti da* $f(x)$ *sono tutti minori di* γ, *e ve n'è sempre almeno uno* c'' *in un intorno (almeno sinistro o destro) del quale i valori assunti da* $f(x)$ *sono tutti maggiori di* γ.

[1] Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, tom. XII, 1° sem. 1903.

[2] Valga un esempio. La funzione

$$y=f(x)=\frac{1}{x^2} \quad \text{per} \quad x \neq 0\ ,\ f(0)=0$$

è discontinua in $\mathrm{I}=(-\infty, +\infty)$ ed ivi assume tutti i valori di $\mathrm{J}=(0, +\infty)$. In J (e fuori di J) è continua la funzione $g(y)=ye^{-y}$, ed è pure continua in I la funzione composta:

$$\mathrm{F}(x)=g(f(x))=\frac{1}{x^2}e^{-\frac{1}{x^2}} \quad \text{per} \quad x \neq 0\ ,\ \mathrm{F}(0)=0.$$

Che se poi J *è finito superiormente* (*inferiormente*) *e* γ *è il suo estremo superiore* (*inferiore*), *esisterà il solo punto* c' (c'').

Supponiamo che γ sia interno ad J in senso stretto o ne sia l'estremo superiore (se J è finito superiormente), e consideriamo un valore qualsiasi γ_1 di J minore di γ. Esisteranno certamente in I almeno due punti c_1 e c dove $f(x)$ assumerà rispettivamente i valori γ_1 e γ: per fissare le idee supponiamo $c_1 < c$. La $f(x)$ potrà ancora assumere il valore γ in un numero finito o infinito di valori dell'intervallo (c_1, c), oltre che nell'estremo c: ma in ogni caso questi valori ammetteranno un minimo c'; perchè, se essi sono in numero infinito e c' è il loro limite inferiore, in c' la funzione continua $f(x)$ assumerà ancora il valore γ.

È questo il punto c' di cui si parla nell'enunciato. Infatti nel suo intorno sinistro (c_1, c') la $f(x)$ non assume mai il valore γ, tranne che in c', e quindi non vi assume neppure valori maggiori di γ, perchè in c_1 assume un valore minore γ_1.

Analogamente si dimostra l'esistenza del punto c'', se γ è interno ad J in senso stretto e ne è l'estremo inferiore (se J è finito inferiormente). Quel che più importa notare è che, se γ è interno ad J in senso stretto, i punti c' e c'' esistono entrambi. (Possono anche coincidere, ed allora $f(x)$ è crescente o decrescente nel punto $c' = c''$).

Ciò premesso, supponiamo, giusta l'enunciato *b*), che $f(x)$ ed $F(x)$ siano continue in I. Consideriamo un valore qualunque γ di J e la corrispondente coppia di punti c' e c'' or ora definita per la funzione $f(x)$. Se γ non è estremo superiore di J, esisterà il punto c' ed in un suo intorno (per esempio) sinistro la funzione $y = f(x)$ assumerà valori tutti minori di γ, anzi questi valori *esauriranno tutto un interno sinistro di* γ. A sinisira di c' è pure continua $F(x)$, quindi dato un numero positivo ε, risulterà, per tutti i punti di un intorno sinistro di c',

$$|F(x) - F(c')| = |g(f(x)) - g(f(c'))| < \varepsilon,$$

quindi

$$|g(y) - g(\gamma)| < \varepsilon \tag{1}$$

per tutti i corrispondenti valori y di $f(x)$. Or restringendo (se occorre) quell'intorno, i detti valori y finiranno per esaurire tutto un intorno sinistro di γ; dunque la (1) prova che $g(y)$ è continua a sinistra di γ. Analogamente si prova, adoperando il punto c'', che $g(y)$ è continua a destra di γ, se γ non è estremo superiore di J; ne segue che $g(y)$ è continua in γ, se γ è interno ad J in senso stretto.

All'enunciato *b*) si può anche dare la forma seguente: *se da una funzione* $F(x)$, *continua in un intervallo* I, *si elimina la variabile* x *col porre* $y = f(x)$, *ove* $f(x)$ *è una funzione continua in* I, *il risultato* $g(y)$

dell'eliminazione (supposta possibile) sarà funzione continua in ogni intervallo J *appartenente al campo dei valori assunti da* $f(x)$ *in* I.

In particolare: *se la funzione* $y = f(x)$ *continua in* I, *ammette una funzione inversa* $x = g(y)$ *in* J, *questa è continua in* J.

Poichè $F(x) = g(f(x)) = x$ è continua in I.

Il teorema *b*) si può estendere al caso in cui y sia funzione di più variabili $x_1, x_2, \dots, x_n$ nel campo rettangolare C costituito dagli intervalli $I_1, I_2, \dots, I_n$ ed ivi essa prenda tutti i valori di un intervallo J: se $y = f(x_1, \dots, x_n)$ *ed* $F(x_1, \dots, x_n) = g(f(x_1, \dots, x_n))$ *sono continue in* C, *anche* $g(y)$ *è continua in* J.

Sia infatti γ un valore di J (non estremo inferiore) e γ' un altro valore di J minore di γ; siano inoltre $(c_1, \dots, c_n)$ e $(c'_1, \dots, c'_n)$ due punti di C, certamente esistenti, ove $f(x_1, \dots, x_n)$ prenda rispettivamente i valori γ e γ'. Posto $c_i - c'_i = d_i$, il punto

$$x_i = c'_i + td_i \qquad (i = 1, 2, \dots, n)$$

appartiene al campo C per tutti i valori di t nell'intervallo $T = (0, 1)$, quindi risultano ben definite nell'intervallo T le funzioni di t

$$f(c'_1 + td_1, \dots, c'_n + td_n) = \varphi(t)$$
$$g(f(c'_1 + td_1, \dots, c'_n + td_n)) = g(\varphi(t))$$

ed ivi sono continue. Inoltre la prima $\varphi(t)$ prende in T tutti i valori dell'intervallo (γ', γ), estremi inclusi (rispettivamente per $t = 0$ e $t = 1$). Ne segue, pel teorema *b*), che $g(\varphi(t))$ è anche funzione continua della variabile $y = \varphi(t)$ nell'intervallo (γ', γ) e quindi, in particolare, che essa è continua a sinistra di γ. Analogamente si proverebbe che essa è continua a destra di γ, se γ non è estremo superiore di J.

Meccanica. — *Sul moto di un punto attratto da più centri fissi.* Nota del dott. G. ARMELLINI, presentata dal Corrisp. E. ALMANSI.

Matematica. — *Un teorema di Paolo Ruffini sulla « Teoria delle sostituzioni ».* Nota di ETTORE BORTOLOTTI, presentata dal Socio E. BIANCHI.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *La costante dielettrica dell'aria fino a 350 atmosfere.* Nota di A. Occhialini ed E. Bodareu, presentata dal Corrispondente A. Battelli [1].

Nell' intraprendere queste ricerche sopra la costante dielettrica dell'aria fortemente compressa abbiamo avuto principalmente in mira l' indagine dei limiti di validità delle relazioni teoriche inerenti a questo coefficiente. Data la piccolezza delle variazioni che la c. d. dei gas subisce anche per considerevoli variazioni di densità, quelle relazioni sono prossimamente verificate anche in larghi intervalli di pressione; perchè non si può decidere se gli scostamenti che pur si verificano dalla legge siano dovuti a errori sperimentali o ad inesattezze delle formole.

Così le espressioni che più spesso si invocano nella relazione fra la c. d. e la densità, $\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{cost}$ e $\frac{K-1}{d} = \text{cost}$, evidentemente incompatibili fra loro, ci si sono presentate ugualmente accettabili per l'aria finchè non abbiamo oltrepassate le 200 atmosfere; giacchè tanto l' una che l'altra presentavano scostamenti dello stesso ordine.

Ora volendo decidere se delle due formole una è da ritenersi esatta, era necessario spingere la pressione a un tale grado che gli scostamenti eventuali dalla legge divenissero grandi al punto da non essere più confondibili con gli errori sperimentali. Per questo abbiamo intrapreso la ricerca per l'aria anche al di sopra di 200 atm. e qui diamo i risultati fino a 350 atm. circa. Nostro desiderio sarebbe stato di spingerci ancora più avanti, ma lo scoppio del recipiente in cui era compresso il gas ha interrotto le nostre ricerche, e, procurando ingenti danni a tutto il dispositivo circostante, ci ha obbligati a una lunga sosta. Però i risultati ottenuti bastano già per rispondere alla domanda che ci eravamo posta.

1. *Il metodo di misura della costante dielettrica.* — Il metodo da noi usato per la misura della c. d. dei gas è, all' infuori di poche modificazioni, quello usato da Lebedew [2] nelle sue ricerche sui vapori, e si fonda sul principio seguente: si abbiano due condensatori dei quali le due armature inducenti siano cariche di segno opposto nello stesso tempo che le due armature indotte sono in comunicazione col suolo. Allora su queste ultime

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica di Pisa, diretto dal prof. A. Battelli.

(2) Lebedew, Ann. d. phys., 44, 288, 1891.

si indurranno cariche di segno contrario che saranno numericamente uguali se sarà soddisfatta una ben nota relazione fra i potenziali di carica e le capacità dei condensatori.

L'uguaglianza in valore assoluto delle due cariche indotte potrà esser verificata con molta precisione connettendo fra loro e con un elettrometro le due armature indotte isolate dal suolo, e mettendo a terra invece la coppia delle armature inducenti. L'ago dell'apparecchio di misura resterà fermo quando la neutralizzazione delle cariche indotte sarà completa.

Supponiamo che questo sia verificato quando le armature dei due condensatori sono immerse nell'aria in condizioni normali; dopo sostituiamo completamente il dielettrico di uno dei condensatori con un altro che abbia una c. d. K volte più grande di quella dell'aria. Se le due armature inducenti fossero di nuovo caricate agli stessi potenziali adoperati precedentemente, la neutralizzazione delle cariche indotte non potrebbe avere più luogo. Per ottenere ancora questa neutralizzazione, bisogna ridurre il potenziale di carica del condensatore variato K volte più piccolo; sicchè chiamando π_0 e $\pi_0 - \Delta\pi$ rispettivamente il potenziale primitivo e quello ridotto, la c. d. del mezzo in esame rispetto all'aria nelle condizioni normali risulterà

$$\frac{\pi_0}{\pi_0 - \Delta\pi} .$$

Se poi si volesse la c. d. K riferita al vuoto, allora si avrebbe

$$K = K_0 + \frac{\pi_0}{\pi_0 - \pi\Delta} , \tag{1}$$

dove K_0 è il valore della c. d. dell'aria nelle condizioni normali, quando si assuma uguale all'unità quella del vuoto.

Per comodità di calcolo giova trasformare la (1) nel seguente modo

$$\frac{K - K_0}{K_0} = \frac{\Delta\pi}{\pi_0 - \Delta\pi}$$

$$K = K_0 + K_0 \frac{\Delta\pi}{\pi_0 - \Delta\pi}$$

$$K = K_0 + \frac{\Delta\pi}{\pi_0 - \Delta\pi} + (K_0 - 1) \frac{\Delta\pi}{\pi_0 - \Delta\pi} .$$

Ora $K_0 = 1{,}00055$ circa; $\pi_0 = 40$ volta circa nelle nostre determinazioni fino a 200 atm. ed è uguale a 20 v. circa per le pressioni maggiori; $\Delta\pi < 4$ volta; quindi

$$(K_0 - 1) \frac{\Delta\pi}{\pi_0 - \Delta\pi} < 0{,}0001.$$

E siccome il metodo che noi abbiamo adottato, come sarà spiegato in seguito. non comporta un'approssimazione superiore a 0,0001, così possiamo ritenere come valore della c. d. quello data dalla formola

$$K = K_0 + \frac{\Delta\pi}{\pi_0 - \Delta\pi}\,. \tag{2}$$

Le considerazioni precedenti si applicano soltanto quando l'induzione di un'armatura sull'altra avviene attraverso a un dielettrico omogeneo e completamente sostituibile. In pratica a sostegno delle armature sono necessarî dielettrici solidi che renderebbero inapplicabile la relazione (1), quando non si prendessero precauzioni opportune. Il modo più semplice per superare questa difficoltà ci è parso di far sì che l'induzione avvenisse dentro una cavità metallica praticamente chiusa, nell'interno della quale non vi fosse traccia dei dielettrici solidi.

Come si sia raggiunto questo scopo e come si sia realizzato tutto il dispositivo sperimentale è stato detto diffusamente in una Nota preliminare [1].

2. *Misura della densità dei gas.* — Contemporaneamente alla misura della c. d. si è fatta la misura della densità. A tal fine il recipiente che contiene il condensatore di misura è stato messo in comunicazione con un densimetro che uno di noi ha descritto diffusamente in una Nota a parte [2]. Ricordiamo che, secondo il metodo adottato, un volume v di gas compresso alla densità da determinare e separato in una camera (camera di compressione), è dilatato in un volume $V + v$; e dalla pressione H del gas così dilatato, oltre che dalla pressione h preesistente all'espansione nel volume V, si deduce come valore della densità cercata

$$d = \frac{V+v}{v}\,\frac{H}{76}\,\frac{1}{1+\alpha t} - \frac{V}{v}\,\frac{h}{76}\,\frac{1}{1+\alpha t}\,, \tag{3}$$

dove t è la temperatura centigrada del gas, α il coefficiente di dilatazione dei gas. H e h sono misurati in cm.

Nelle precedenti ricerche si hanno i seguenti valori delle costanti:

$V = 921{,}75\ \text{cm}^3$ a $10°{,}5$; coeff. di dil. cubica del recipiente (vetro) $= 0{,}00002549$

$v = 3{,}4770\ \text{cm}^3$ a $0°$; coeff. di dilat. cubica del rec. (acciaio) $= 0{,}0000333$.

(1) Nuovo Cimento, 5, pag. 16, 1913.

(2) A. Occhialini, *Un densimetro per alte pressioni,* Nuovo Cimento, vol. IV, dicembre 1912.

3. *Compressione del gas.* — Fino a 200 atm. l'aria è stata compressa mediante una pompa della casa Whitehead e incanalata nella conduttura di rame ad alta pressione che si distende in tutto l'Istituto.

Così le misure potevano essere fatte senza difficoltà in una comune stanza di laboratorio molto lontana dalla sala delle macchine in cui trovasi il compressore. L'aria è stata fatta passare attraverso a colonne di idrato calcico e sodico per privarla dell'umidità e dell'anidride carbonica. La perfetta secchezza dell'aria era controllata durante le misure in modo molto semplice; giacchè la minima traccia di umidità portava una notevole diminuzione nell'isolamento, così da rendere incerte le misure.

In comunicazione col recipiente che conteneva il condensatore di misura era posto un altro recipiente identico nel quale poteva essere iniettato un liquido (olio di vaselina) per mezzo di un compressore di Cailletet a 1000 atmosfere. Così, dopo aver portata l'aria a 200 atm. nei due recipienti, si poteva elevare la sua pressione al di sopra di questo limite riducendone il volume.

La tenuta di tutte le parti fu oggetto di scrupolose cure e le determinazioni furono eseguite allorchè essa appariva perfetta.

4. *Approssimazione nel calcolo della costante dielettrica.* — L'approssimazione data dalla formola (2)

$$K = K_0 + \frac{\varDelta\pi}{\pi_0 - \varDelta\pi}$$

dipende soltanto dal termine $\dfrac{\varDelta\pi}{\pi_0 - \varDelta\pi}$.

Ora si ha

$$\delta \frac{\varDelta\pi}{\pi_0 - \varDelta\pi} = \frac{(\pi_0 - \varDelta\pi)\,\delta\varDelta\pi + \varDelta\pi\,\delta(\pi_0 - \varDelta\pi)}{(\pi_0 - \varDelta\pi_0)^2}.$$

Per pressioni inferiori a 200 questo errore risulta [1] minore di $\dfrac{1}{5000}$; per pressioni maggiori non supera $\dfrac{1}{3000}$.

Quindi il valore della costante dielettrica ha un'incertezza che, anche nel caso più sfavorevole, non raggiunge 3 unità del 4° ordine decimale; fino a 200 atm. l'incertezza è inferiore a 2 unità; noi conserveremo perciò quattro cifre decimali.

5. *Risultati numerici.* — Ci riserbiamo di discutere in seguito la relazione fra costante dielettrica e densità: ma fin d'ora possiamo ammettere

[1] Cfr. Memoria citata.

che dentro piccoli intervalli sia verificata la formola

$$\frac{K-1}{d} = \text{costante}.$$

Di questa formola ci siamo serviti per riportare i valori della c. d. dati dalle misure ad alcuni punti fissi e precisamente alle densità di 60, 95, 115, 140, 150, 175, 180, 195, 225, 250 e 275.

In tal modo abbiamo ottenute le medie riportate nella seguente tabella. I dati che hanno servito a computare le medie si riferiscono a temperature comprese fra 14° e 20° C.

TABELLA DELLE MEDIE.

Pressioni approssimate in atm.	Densità d	Costante dielettrica K
64	60	1,0357
101	95	1,0567
124	115	1,0684
149	140	1,0839
162	150	1,0903
192	175	1,1053
196	180	1,1092
217	195	1,1182
255	225	1,1373
293	250	1,1526
334	275	1,1691

6. *Indice di rifrazione e costante dielettrica.* — Mettiamo qui sotto a confronto i quadrati dell'indice di rifrazione trovati da Magri ([1]) con i valori della costante dielettrica trovati dal Tangl ([2]) e da noi alle diverse densità.

d	K (Occhialini e Bodareu)	n^2 (Magri)	K (Tangl)
60	1,0357	1,0357	1,0346
95	1,0567	1,0571	1,0553
115	1,0684	1,0692	—
140	1,0839	1,0847	—
150	1,0903	1,0907	—
175	1,1053	1,1061	—

I valori della costante dielettrica riescono costantemente inferiori ai corrispondenti valori dell'indice di rifrazione ma le differenze sono piccolissime e non superano mai 8 unità della quarta decimale. Quindi possiamo

([1]) L. Magri, Nuovo Cimento, 7, pag. 81, 1904.
([2]) Tangl., Ann. d. Phys, *23,* 559, 1907.

ritenere verificata la relazione di Maxwell con una approssimazione finora non raggiunta.

7. *Costante dielettrica e densità.* — Fra le relazioni proposte per stabilire un legame tra la c. d. e la densità ricordiamo quella di Clausius-Mossotti

$$\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{costante},$$

la quale è stata dedotta in base alla teoria di Mossotti sulla costituzione dei dielettrici, ed è stata ritrovata da Lorentz mediante le teorie elettroniche. Una formola approssimata della precedente è

$$\frac{K-1}{d} = \text{costante}.$$

Qui sotto riportiamo i valori di questi due rapporti alle diverse densità

d	$\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d} \cdot 10^6$	$\frac{K-1}{d} \cdot 10^6$
60	196	596
95	195	597
115	194	595
140	194	599
150	195	602
175	194	602
180	195	607
195	195	606
225	195	610
250	195	614
275	195	618

L'esame di questa tabella toglie qualunque dubbio sulla validità delle due formole. Mentre il termine $\frac{K-1}{d}$ cresce col crescere della pressione e presenta scostamenti del 4 %, il termine $\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d}$ non presenta che variazioni spiegabilissime con le disuguali condizioni di temperatura in cui si sono eseguite le varie determinazioni, e non mostra nessuna tendenza sistematica col variare della pressione.

Le nostre ricerche bastano a fare ritenere valida la relazione

$$\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d} = 195.10^{-6} \tag{4}$$

ed a far rigettare la formola $\frac{K-1}{d} = \text{cost}$. Sul valore della costante della

(4) non ci troviamo d'accordo con quello fornito da Tangl [1], che è 192.10^{-6} Ma dal minuto esame dei metodi, dalla valutazione dei possibili errori non troviamo ragione di aver dubbî sulle nostre conclusioni

Tanto più che se per estrapolazione si calcola dalla (4) il valore di K relativo alla pressione atmosferica si trova 1,000585 cioè un valore quasi identico a quello 1,000586 trovato direttamente dal Klemenčič e vicinissimo a quello 1,000590 del Boltzmann; mentre con la costante di Tangl si troverebbe 1,000573 ossia un valore notevolmente diverso dalle due più accreditate determinazioni dirette della c. d. dell'aria nelle condizioni normali.

Concludendo, compiamo il gradito dovere di ringraziare l'on. prof. Battelli per i larghi mezzi di ricerca che ha messo a nostra disposizione.

Fisica. — *Sulla birifrangenza della sostanza corticale dei peli animali.* Nota II di A. Pochettino, presentata dal Socio P. Blaserna.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Composti del nichel monovalente* [2]. Nota I di I. Bellucci ed R. Corelli, presentata dal Socio E. Paternò.

Intorno ai composti del nichel monovalente si trovano nella letteratura chimica ben poche notizie, riferibili sopratutto al sottossido Ni_2O ed al sottosolfuro Ni_2S, la cui esistenza, specialmente del primo, non è dimostrata con sufficiente sicurezza [3].

[1] Tangl, Ann. d. Phys., 26, pag. 59, 1908.

[2] Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

[3] Le notizie che si hanno su tale punto possono così riassumersi:

a) *Sottossido* Ni_2O. — Prenderebbe origine:

1°) arroventando il nichel all'aria, come massa spugnosa, la quale, essendo attirata da un magnete, è con tutta probabilità una miscela di Ni con NiO;

2°) riducendo l'ossido di nichel con ossido di carbonio a 420°, ciò che è in contrasto col fatto che già a 400° l'ossido di carbonio riduce l'NiO a nichel metallico;

3°) mantenendo l'ossido NiO a 210°-214° in corrente d'idrogeno. A proposito di quest'ultimo metodo va notato che molto recentemente Senderens e Aboulenc (Bullet. (4), *11*, 645 [1912]) hanno affermato che la formazione dell'Ni_2O in tal modo è più che altro da attribuirsi a casi fortuiti di arresto nella marcia della riduzione.

b) *Sottosolfuro* Ni_2S. — Prenderebbe origine:

1°) riducendo il solfato di nichel con idrogeno o con zolfo al calor rosso;

2°) fondendo insieme solfato di nichel, carbonato di potassio e zolfo;

3°) trattando il nichel con vapori di solfuro di carbonio al rosso bianco;

4°) dissociando il solfuro NiS alla temperatura dell'arco elettrico.

La ricerca e lo studio dei composti monovalenti del nichel assume pertanto una notevole importanza, non tanto in sè stessa, per l'interesse che può offrire una nuova forma d'ossidazione, quanto e specialmente nei riguardi del sistema periodico, ove il nichel, malgrado il peso atomico sfavorevole, viene giustamente mantenuto in immediata vicinanza del rame, che ha per l'appunto la forma monovalente nettamente sviluppata. Da un sicuro accertamento della forma monovalente del nichel, risulterebbe infatti sempre più evidente il carattere di transizione tra l'ottavo ed il primo gruppo del sistema periodico, mentre in pari tempo apparirebbero sempre più strette le analogie già tanto numerose esistenti tra il rame ed il nichel.

Nell'intento di portare un contributo a tale questione noi abbiamo ripreso in esame il comportamento caratteristico, noto già da tempo, che offrono le soluzioni dei nichelocianuri $Ni Cy_4 R^1_2$ di fronte ad agenti riducenti. Contrariamente alle conclusioni tuttora dominanti cui erano pervenuti nel passato alcuni sperimentatori in riguardo a tale processo di riduzione, noi siamo giunti a precisare che trattasi nel caso speciale della formazione di cianosali del nichel monovalente, ossia della comparsa della forma monovalente del nichel in maniera nettamente pronunciata.

Abbiamo già compiuto intorno a questo argomento una numerosa serie di ricerche che ci riserbiamo di proseguire ed ampliare. Crediamo frattanto opportuno di comunicare fin da ora parte dei risultati ottenuti, pubblicando questa prima Nota alla quale presto faremo seguire delle altre.

PARTE STORICA.

G. Papasogli (1) fin dal 1879 aveva osservato che una lamina di zinco immersa in una soluzione di nichelocianuro potassico $Ni Cy_4 K_2$, si ricopre subito o quasi subito di piccole bollicine che man mano vanno moltiplicandosi formando un notevole sviluppo gassoso; sulla lamina si deposita contemporaneamente del nichel allo stato polveroso nero, e si producono attorno ad essa delle dense nubi formate da un liquido rosso intenso, dimodochè a poco a poco tutta la soluzione risulta colorata in rosso sangue. Lo stesso autore ha osservato che tale colorazione rossa può anche ottenersi al catodo (di zinco od alluminio), qualora si elettrolizzi in tubo ad U una soluzione di nichelocianuro. Cessando l'azione riducente, il liquido rosso esposto all'aria

---

Bornemann studiando termicamente il sistema nichel-zolfo (Metall. *5*, 13 [1908]; *7*, 667 [1910]) non ha avuto alcun accenno al composto Ni_2S.

c) Hollard (Bullet. *31*, 67 [1904]) ha inoltre trovato che l'elettrolisi del solfato di nichel può dar luogo ad un rendimento in nichel molto superiore a quello previsto in base all'equivalente elettrochimico del nichel bivalente, il che condurrebbe ad ammettere nel bagno elettrolitico l'esistenza del solfato nicheloso SO_4Ni_2.

(1) Gazz. Chim. Ital., *9*, 509 [1879].

torna più o meno rapidamente al colorito giallognolo dell'originario nichelocianuro; è appunto a causa di questa grande alterabilità della soluzione rossa che Papasogli non è riuscito ad isolare da essa alcun composto, limitandosi a supporre, com'era logico, che la colorazione stessa dipendesse da un nuovo composto cianurato del nichel, originatosi per riduzione del nichelocianuro $Ni Cy_4 K_2$, sotto l'influenza dell'idrogeno nascente.

Sottoponendo agli stessi mezzi di riduzione altri cianuri doppî o complessi, tra cui il cobalto-cianuro potassico $Co Cy_4 K_2$, il Papasogli non ha in alcun caso notato accenno di colorazione rossa. Egli ha quindi ritenuto tale colorazione come specifica del nichel, e l'ha anzi utilizzata per riconoscere piccole quantità di questo elemento (financo $^1/_2$ mgr.) in presenza di un eccesso di cobalto.

Nel 1893 T. Moore [1] riprese in esame la reazione suddetta, notando anzitutto che la colorazione rossa nella soluzione del nichelocianuro può esser prodotta anche da altri riducenti come cloruro stannoso in soluzione alcalina, amalgama di sodio, zinco ricoperto di uno strato di rame od argento. Moore, ripetendo l'esperienza di Papasogli, ha preferito l'impiego dell'amalgama di sodio, operando la riduzione in atmosfera d'idrogeno. Egli notò che la soluzione ridotta perdeva il colore rosso oltrechè per opera dell'ossigeno atmosferico, più rapidamente per opera di ossidanti quali le soluzioni di H_2O_2, $KMnO_4$, $Cr_2O_7K_2$ ecc., e con diversi reattivi dava dei precipitati totalmente differenti da quelli dell'ordinario nichelocianuro $Ni Cy_4 K_2$. Così ad esempio:

con soluzione di nitrato d'argento (in presenza di ammoniaca o di cianuro potassico) un precipitato nero pesante di argento metallico;

con soluzione di nitrato di bismuto un precipitato nero;

con soluzione di anidride arseniosa, un precipitato bruno intenso;

con soluzione di cloruro mercurico un precipitato grigio;

con soluzione di cloruro d'oro una lenta riduzione.

Da queste reazioni si deduce facilmente che la soluzione rossa è dotata di un forte potere riducente, in accordo del resto con la maniera della sua formazione. Utilizzando il potere riducente che essa esercita sovra una soluzione ammoniacale di nitrato d'argento, ovvero determinando direttamente per via gasometrica l'ossigeno che assorbe, Moore è giunto alla conclusione che nella soluzione rossa è contenuto un composto del nichel del tipo Ni_3X_2, inferiore cioè alla forma NiX. Lo stesso Moore bollendo la soluzione rossa con cloruro di ammonio ha ottenuto un precipitato nero, fortemente magnetico, al quale ha assegnato la formola Ni_3O, H_2O, cioè quella di un sottossido dello stesso tipo Ni_3X_2.

Quasi contemporaneamente al Moore, il Reitzenstein [2] occupandosi dell'argomento, ha trovato che anche l'idrossilamina in soluzione alcalina pro-

[1] Chem. News., *68*, 295 [1893]; *71*, 81 [1895].

[2] Annalen *282*, 267 [1894].

duce una colorazione rossa quando venga messa a reagire con la soluzione del nichelocianuro potassico $Ni Cy_4 K_2$ o addirittura col cianuro nicheloso $Ni Cy_2$ sospeso in acqua. Il Reitzenstein non ha però ottenuto dalle sue analisi risultati concordanti, ed ha concluso che le formole stabilite dal Moore avevano ancora bisogno di esser confermate.

Malgrado quest'ultima affermazione del Reitzenstein, i risultati ottenuti dal Moore, con la relativa formola $Ni_3 X_2$, sono riportati nei più pregevoli e recenti trattati ed anche in alcune memorie di autori che hanno avuto in seguito occasione di osservare la caratteristica soluzione rossa del nichel ([1]).

Parte sperimentale.

Le riduzioni che noi abbiamo compiuto sopra le soluzioni di nichelocianuro-potassico $Ni Cy_4 K_2$ venivano effettuate nel modo seguente:

La soluzione del nichelocianuro si poneva entro una buretta graduata da 50 cc. (munita inferiormente di rubinetto smerigliato) fino a raggiungere circa $^1/_3$ dell'altezza; la buretta portava superiormente un tappo a due fori, per l'uno dei quali passava un tubo adduttore che si prolungava alquanto entro di essa, e per l'altro un tubo affilato di sfogo. Si aveva così modo di mantenere entro la buretta una continua corrente d'idrogeno. La riduzione si compieva a temperatura ordinaria, aggiungendo successivamente un forte eccesso di amalgama di sodio in piccoli pezzi, ed opportunamente agitando. Dopo circa 10 minuti si sospendeva la aggiunta dell'amalgama, si lasciava subito scolare completamente il mercurio attraverso il rubinetto, e quindi immergendo la punta della buretta nel liquido reattivo destinato alle determinazioni ossidimetriche, si prelevava un determinato volume della soluzione ridotta. Ci siamo assicurati che in tali condizioni non ha luogo una formazione sensibile di amalgama di nichel nè del mercurio passa in soluzione nel liquido rosso cianurato. Questa favorevole circostanza ci ha permesso di accelerare le nostre esperienze compiendo le riduzioni sopra soluzioni di nichelocianuro a titolo esattamente determinato in nichel, titolo che veniva frequentemente controllato, anche dopo la riduzione.

Abbiamo creduto opportuno di ripetere anzitutto i dosaggi eseguiti dal Moore (loc. cit.), in base ai quali, come sopra è ricordato, egli è giunto a stabilire nella soluzione rossa la presenza di composti del tipo $Ni_3 X_2$. I dosaggi del Moore, come si è detto, si basavano:

1°) sulla riduzione di una soluzione ammoniacale di nitrato d'argento;

2°) sulla determinazione gasometrica dell'ossigeno assorbito.

È necessario intrattenerci brevemente sopra questi due metodi.

I. *Riduzione della soluzione ammoniacale di nitrato d'argento* — Moore poneva una certa quantità del liquido rosso entro una soluzione am-

([1]) Vedi ad es.: K. A. Hoffmann e Küspert (Zeitschr. Anorg. Chem., *15*, 204 [1897]); Hayek (Zeitschr. Anorg. Chem., *39*, 240 [1904]).

moniacale di nitrato d'argento; filtrava il precipitato nero così prodottosi, e lo pesava dopo lavaggi successivi con ammoniaca, iposolfito sodico ed acqua. Nel filtrato determinava il nichel, stabilendo così il rapporto Ag : Ni ossia O : Ni. Operando in tal modo egli ha trovato che un grammi-atomo di nichel (gr. 58,7) consumava le seguenti quantità di ossigeno per ritornare alla forma bivalente:

	Trovato				Calcolato per		
	I	II	III	IV	Ni X	$Ni_6 X_5$	$Ni_3 X_2$ (Moore)
Ossigeno	9.80	9.15	9.53	8.55	8	9.33	10.66
	Media = 9.26						

Come vedesi, i risultati del Moore starebbero ad indicare che la riduzione del nichelocianuro si è spinta oltre la forma monovalente del nichel, giacchè per ripassare alla forma bivalente, un grammi-atomo di nichel avrebbe consumato più di 8 gr., ossia più di un grammo-equivalente di ossigeno (in media gr. 9.06). Il consumo di ossigeno trovato dal Moore per mezzo della riduzione del nitrato d'argento, è però intermedio tra quello richiesto dalla formola Ni X e da quella $Ni_3 X_2$ da lui stabilita; *è più vicino alla prima di queste formole che all'ultima*, e corrisponde approssimativamente, come abbiamo calcolato, ad una forma di ossidazione $Ni_6 X_5$.

Il Moore non accenna affatto alle condizioni sperimentali in cui egli ha agito durante tali dosaggi, vale a dire alla concentrazione del reattivo argentico e specialmente alle quantità di ammoniaca che vedremo influenzare grandemente i risultati del dosaggio.

Noi abbiamo anzitutto osservato che una soluzione di cianuro potassico aggiunta ad una ammoniacale di nitrato d'argento, precipita in laminette bianche splendenti, un cianuro d'argento ammoniacale, solubile in acqua calda, nella soluzione di tiosolfato sodico ed in grande eccesso di ammoniaca. Tale precipitato prende origine in quantità più o meno rilevante anche quando si aggiunge la soluzione rossa del nichel al reattivo argentico ammoniacale, e viene in tal caso a mescolarsi intimamente con la massa grigio-nerastra dell'argento ridotto. Può perciò accadere che tale composto non venga completamente asportato con i diversi lavaggi, e restando in parte mescolato con l'argento, porti naturalmente ad avere un peso maggiore di quest'ultimo. Và inoltre notato che con un limitato impiego di ammoniaca noi abbiamo quasi sempre riscontrato una presenza non trascurabile di nichel nell'argento precipitato, mentre d'altra parte c'è la probabilità che un poco dell'argento precipitato in polvere finamente divisa venga sciolto dal cianuro alcalino presente.

Nei saggi da noi eseguiti abbiamo constatato che impiegando una soluzione di nitrato d'argento con debole eccesso di ammoniaca si ottengono, malgrado accurati lavaggi, delle quantità di argento ridotto, oscillanti, ma

in generale superiori a quelle trovate anche dallo stesso Moore. Le condizioni più favorevoli abbiamo trovato consistere nell'impiego di una quantità di sale di argento poco superiore a quella necessaria per la completa ossidazione della soluzione rossa ed in una quantità di ammoniaca fortemente eccedente: nel qual caso si nota pochissima o nessuna formazione delle laminette cristalline del composto ammoniacale ciano-argentico.

Riportiamo qui sotto i risultati da noi ottenuti in taluni saggi di riduzione eseguiti sopra soluzioni diluite di nichelocianuro, nei quali il precipitato d'argento venne lavato prima con acqua calda, poi ripetutamente con soluzione di tiosolfato, e di nuovo con acqua.

Per ogni saggio fu adoperato un reattivo argentico contenente 3 gr. di NO_3Ag, 30 cc. di acqua e 100 cc. di soluzione concentrata di ammoniaca; vennero impiegati cc. 10 della soluzione rossa di nichelocianuro ridotto, contenente gr. 0,008825 di nichel per cmc.:

	Trovato				Calcolato per	
	I	II	III	IV	Ni X	Ni_3X_2 (Moore)
Ag	0,1585	0,1378	0,1442	0,1610	0,1623	0,2164
O corrisp.	0,01175	0,01022	0,01070	0,01193	0,01202	0,01603

e riferendoci ad un grammi-atomo di nichel (gr. 58.7) si ha:

	Trovato				Calcolato per	
	I	II	III	IV	Ni X	Ni_3X_2 (Moore)
O	7.82	6.80	7.12	7.94	8	10.66

Le quantità d'argento da noi pesate, benchè poco concordanti tra loro, sono taluna vicinissima, taluna vicina a quella richiesta per la forma Ni X, *senza mai superarla*. Adoperando invece un reattivo argentico con minore eccesso di ammoniaca, abbiamo ottenuto dei pesi maggiori di argento ed in un caso anche al disopra dei risultati ottenuti dallo stesso Moore (precisamente gr. 9.9 di ossigeno per 58.7 di nichel). In tali prove s'era però abbondantemente formato il composto cristallino argentico-ammoniacale e l'argento precipitato conteneva quantità non trascurabili di nichel.

Da tutto l'insieme appare evidente che deve risiedere, per le ragioni suesposte, in un impiego insufficiente di ammoniaca la causa per cui Moore ha trovato quantità di argento superiori a quelle da noi riscontrate adoperando un forte eccesso di ammoniaca.

In linea generale possiamo concludere che questo metodo fondato sulla riduzione del sale di argento, ha in sè delle cause tali di errore da non potersi utilizzare, come invece ha fatto il Moore, per un dosaggio ossidimetrico rigoroso, ma da fornire tutto al più risultati approssimativi; perde ogni valore di fronte ad altri metodi che noi abbiamo trovato offrire invece la massima sicurezza e rapidità, come mostreremo nella Nota seguente.

Chimica. — *Sul comportamento reciproco dei solfati, cromati, molibdati e wolframati alcalini a bassa e ad alta temperatura* [1]. Nota III [2] di M. Amadori, presentata dal Socio G. Ciamician.

4. K_2SO_4-K_2WO_4.

Come per i precedenti sistemi, la curva di cristallizzazione è continua: ha un leggero minimo di 10° inferiore alla temperatura di solidificazione del wolframato: l'andamento di questa curva è molto analogo a quello tra solfato e molibdato. In questa coppia, costituita dai due sali estremi della serie, la curva di cristallizzazione è quella che più si scosta dalla retta.

Tabella 4ª.

°/₀ in peso K_2SO_4	°/₀ molec. K_2SO_4	Temperature di cristallizzazione	Temperature di trasformazione
0	0	894°	575°
5	8.96	890	545
8	14.00	886	525
12	20.71	884	?
15	24.82	884	?
25	38.42	892	?
30	44.50	904	?
35	50.19	912	482
45	60.27	935	504
50	65.17	947	510
65	77.66	984	528
70	81.36	994	545
80	88.22	1015	558
90	94.40	1045	572
100	100	1066	583

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

[2] Questi Rendiconti, XXI, I, 667 (1912); XXII, I, 453 (1913).

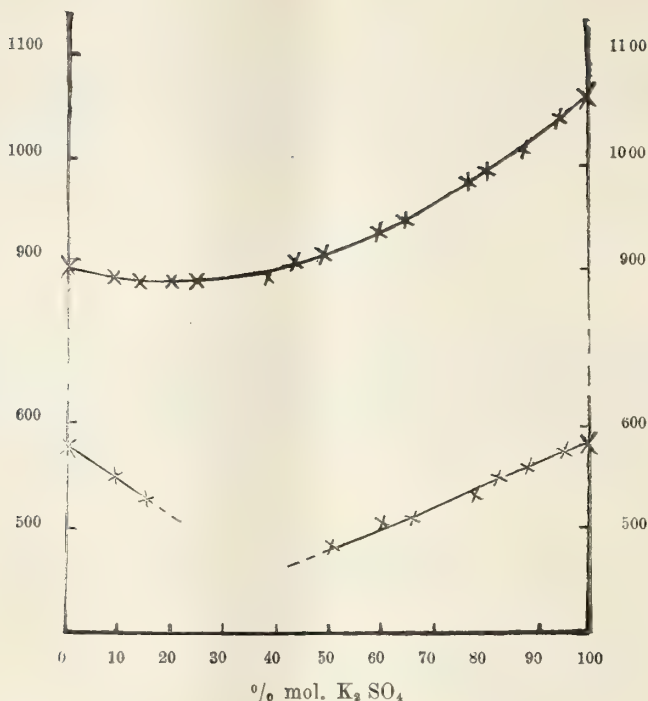



Fig. 4.

Anche la trasformazione del wolframato si lascia scorgere male nelle miscele; in quelle con più del 15 °/₀ mol. di solfato non è più visibile. La temperatura di trasformazione del solfato varia nei cristalli misti secondo una curva che dalla temperatura di trasformazione del solfato scende a 482° per la miscela a 50 °/₀ mol. solfato; più oltre la trasformazione non è visibile.

Anche per i corrispondenti sali sodici Boeke trovò la completa miscibilità alla cristallizzazione: anche per questi sali non gli fu possibile seguire le trasformazioni in una parte dei cristalli misti e stabilire con precisione le relazioni tra le forme inferiori.

5. K_2CrO_4-K_2WO_4.

La curva di cristallizzazione è continua ed è intermedia alle temperature di solidificazione dei sali puri: da 0 a 20 °/₀ mol. di cromato le miscele cristallizzano alla stessa temperatura di solidificazione del wolframato, e la curva di cristallizzazione in questo tratto è parallela alle ascisse: l'andamento di queste curve si avvicina molto a quello tra cromato e molibdato.

TABELLA 5ª.

% in peso K_2CrO_4	% molec. K_2CrO_4	Temperature di cristallizzazione	Temperature di trasformazione
0	0	894°	595°
6	9.66	894	530
10	15.70	894	?
12	18.62	894	?
20	29.55	899	?
25	35.88	902	?
30	41.83	906	494
35	47.47	910	516
50	62.66	922	555
60	71.57	938	585
75	83.43	960	622
85	90.50	966	640
100	100	978	666

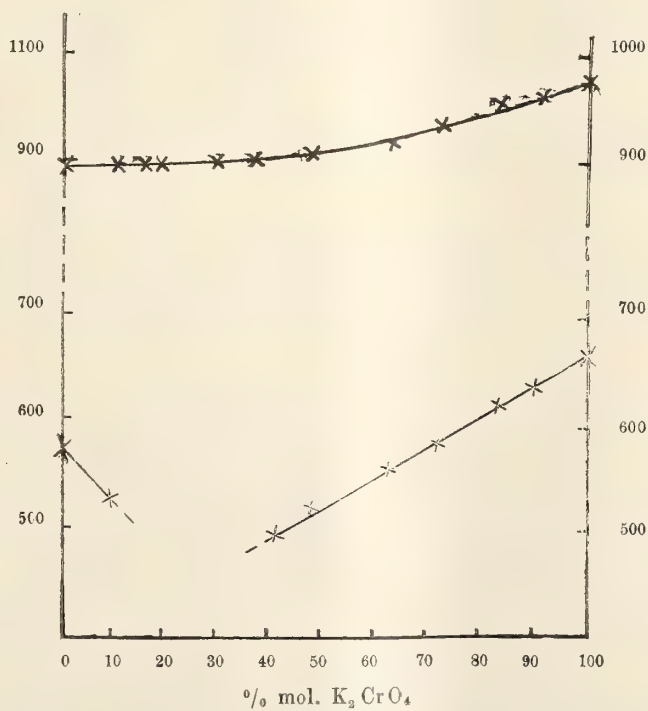



FIG. 5.

Anche per questa coppia nelle miscele da 15 a 40 % mol. solfato non fu possibile osservare la trasformazione dei cristalli misti e seguire le due curve che scendono dalla temperatura di trasformazione dei singoli sali.

6. K_2MoO_4-K_2WO_4.

Come tra il solfato e il cromato, così pure tra il molibdato e il wolframato la curva di cristallizzazione è continua e si mantiene intermedia alle temperature di solidificazione dei singoli sali, costituendo quasi una retta.

TABELLA 6ª.

% in peso K_2WO_4	% molec. K_2WO_4	Temperature di cristallizzazione	Temperature di trasformazione
0	0	926°	475°
10	7.50	924	475
20	15.44	920	475
30	23.84	920	?
40	32.75	916	?
50	42.22	912	?
60	52.27	906	?
70	63.02	902	?
80	74.50	899	540
90	86.80	896	560
100	100	894	575

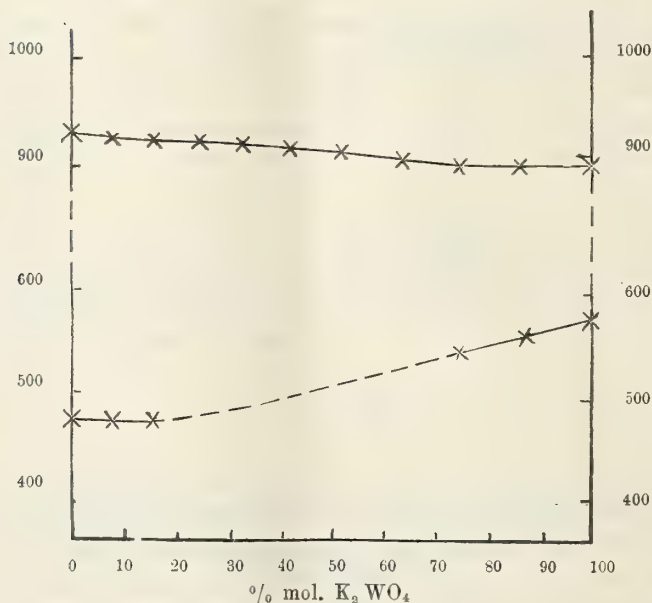



FIG. 6.

Ho fatto più volte notare che la trasformazione del molibdato e del wolframato potassico avviene con assai debole sviluppo di calore sia nei sali puri, sia nelle miscele con i solfati e con i cromati, e le temperature date più che un valore assoluto hanno un valore di approssimazione. Anche nelle miscele molibdato-wolframato la trasformazione si lasciò notare solo per poche concentrazioni: dalla parte del molibdato mantenendosi pressochè alla stessa temperatura del sale puro, abbassandosi sensibilmente dalla parte wolframato.

Boeke per i corrispondenti sali sodici trovò pure la completa miscibilità alla cristallizzazione e potè inoltre seguire nei cristalli misti le trasformazioni osservate per i singoli sali; egli ottenne così due curve complete di trasformazione che uniscono le temperature di trasformazione delle modificazioni corrispondenti del molibdato e del wolframato.

Il complesso dei fenomeni osservati dà come più probabile che anche per i molibdati e wolframati potassici una curva di trasformazione continua congiunga le temperature di trasformazione dei sali puri e secondo questa curva avvenga la trasformazione dei cristalli misti.

Conclusioni.

Le ricerche esposte in questa e nelle precedenti Note non hanno potuto condurre a quelle complete conclusioni, sul reciproco comportamento e sull'isomorfismo di questi sali che si potevano sperare dalle ricerche di solubilità e dalle ricerche termiche.

La instabilità del wolframato nelle soluzioni acquose e la differenza troppo forte di solubilità tra il molibdato da un lato e il solfato e cromato dall'altro hanno limitato le ricerche di solubilità e hanno reso in parte incompleti i risultati ottenuti.

D'altra parte il debole sviluppo di calore che accompagna la trasformazione del molibdato e del wolframato non ha permesso, in quasi tutti i sistemi studiati termicamente, di seguire l'andamento del sistema in questa sua parte.

Tutti i sei sistemi poterono venir studiati in modo completo solo alla solidificazione: in tutti fu trovata la completa miscibilità tra le forme α.

Tra solfato e cromato la miscibilità completa esiste tra le forme α e tra le forme β, anche a bassa temperatura. Anche tra molibdato e wolframato appare verosimile che alla temperatura di trasformazione sia completa miscibilità pure tra le forme β. Tra solfato e cromato da un lato, molibdato e wolframato dall'altro, pur risultando indubbiamente una larga miscibilità anche tra le forme β, non si può con precisione dire fin dove essa giunga e se essa sia completa.

Le esperienze compiute sono in accordo con quanto si poteva prevedere dalle proprietà del gruppo $K_2\,SO_4$, $K_2\,Cr\,O_4$, $K_2\,Mo\,O_4$, $K_2\,WO_4$, e mostrano

la maggiore affinità fisica e chimica che esiste tra solfati e cromati da un lato, molibdati e wolframati dall'altro.

III. — Analisi termica delle coppie di bicromato, bimolibdato, biwolframato di potassio.

A completare queste ricerche ho eseguito alcune esperienze sui bicromati, bimolibdati e biwolframati, studiando termicamente le tre coppie di sali potassici che ne risultano. Il corrispondente derivato solforico, $K_2S_2O_7$, non si prestava bene per simili ricerche, perchè subisce una scomposizione per

Il bicromato potassico è un sale assai noto, che fonde indecomposto: il suo punto di solidificazione fu da me trovato a 398°; secondo Žemcžužny [1] esso sarebbe a 395°, secondo Groschuff [2] a 396°.

Al contrario non era nota la formazione del bimolibdato e del biwolframato di potassio per solidificazione di masse fuse: in una ricerca sulla « Analisi termica dei polimolibdati e dei poliwolframati di potassico [3] » ho provato la formazione di detti composti. Il bimolibdato potassico solidifica a 484°; il biwolframato potassico a 555°.

Come è noto, il bicromato potassico subisce una trasformazione a 240° [4]: questa trasformazione però non è accompagnata da un sensibile sviluppo di calore; anche il bimolibdato e il biwolframato potassico non mostrano termicamente alcuna trasformazione.

1. $K_2Cr_2O_7$-$K_2Mo_2O_7$.

°/₀ in peso $K_2Mo_2O_7$	°/₀ molecolare $K_2MO_2O_7$	Temperature di cristallizzazione
0	0	398°
7.81	10	398
16.02	20	408
24.63	30	418
33.70	40	425
43.26	50	433
53.36	60	440
64.02	70	450
75.31	80	458
87.28	90	472
100	100	484

(1) Zeit. f. anorg. Chemie, *57*, 271 (1908).
(2) Zeit. f. anorg. Chemie, *58*, 109 (1908).
(3) Atti R. Istituto Veneto, LXXII, II, (1912-13).
(4) Vedi anche Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen*, 1903, pag. 39.

2. $K_2Mo_2O_7$-$K_2W_2O_7$.

°/₀ in peso $K_2W_2O_7$	°/₀ molecolare $K_2W_2O_7$	Temperature di cristallizzazione
0	0	484°
10	7.14	490
15	10.88	492
30	22.87	502
50	40.90	510
70	61.75	524
85	79.68	537
90	86.16	542
100	100	555

3. $K_2Cr_2O_7$-$K_2W_2O_7$.

°/₀ in peso $K_2W_2O_7$	°/₀ molecolare $K_2W_2O_7$	Temperature di cristallizzazione
0	0	398°
10	5.54	392
20	11.65	388
25	14.95	384
30	18.44	384
35	22.12	386
40	26.02	392
50	34.54	412
60	44.22	434
70	55.18	454
80	67.85	492
90	82.60	512
100	100	555

La cristallizzazione di tutte le miscele delle tre coppie di sali avviene con un solo rallentamento di temperatura, e la solidificazione si compie in

un molto breve intervallo di temperatura. Le curve di cristallizzazione (fig. 7) sono continue, e il loro andamento è molto simile a quello dei corrispondenti sali neutri.

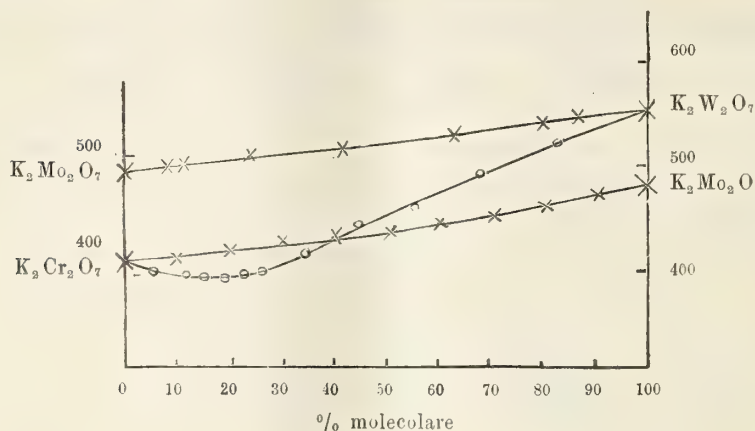



Fig. 7.

Anche tra i bicromati, bimolibdati, biwolframati, la miscibilità quindi è completa alla cristallizzazione dalle loro masse fuse.

Chimica. — *Isonitrammine terpeniche* [1]. Nota di Guido Cusmano, presentata dal Socio E. Paternò.

In alcuni casi ho osservato che il radicale isonitramminico viene sostituito dall'ossidrile più facilmente degli alogeni. Infatti, facendo agire gli idrati metallici sui bis-nitroso-cloruri $[>C\,Cl—CH\,NO]_2$ non si è mai passati agli alcooli $>C(OH).C:N.OH$, sibbene alle ossime non sature $=C.C:N.OH$. Invece, trasformando i bis-nitrosocloruri in isonitramminossime sono potuto arrivare agli alcooli suddetti. In tal modo dall'isonitramminossima dell'α-pinene (I) ho ottenuto [2] con alcali diluiti e freddi l'ossima (II) di un chetone del pinene idrato.

Rammento la preparazione di tale prodotto d'ossidazione del pinene, sino allora ricercato invano, perchè suppongo che esso debba essere nato in altre reazioni, ad esempio nell'azione dell'acido nitroso sulla nitrolammina (III). Se, invece, fu solamente trovato [3] ossidiidrocarvone (IV) ciò

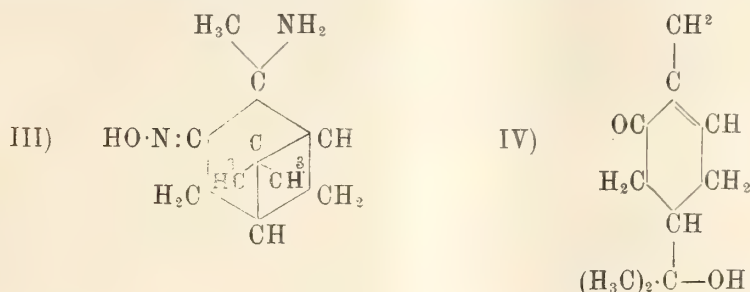
[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale del R. Istituto di Studî superiori in Firenze.

[2] R. Acc. Lincei, vol. XIX, serie 5ª, pag. 747 (1910).

[3] Leach, Journal ch. Soc. *91*, 1 (1907).

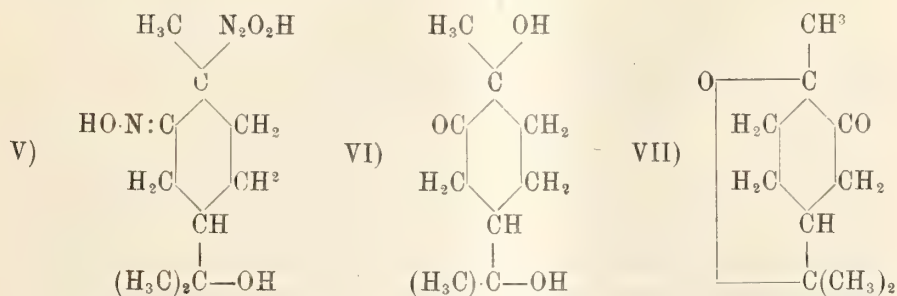
può essere attribuito al fatto che il chetone del pinene idrato si trasforma tosto nell'isomero, come ho verificato, nelle condizioni della reazione ricordata.

III) H_3C NH_2 / C / HO·N:C C CH / H_2C HC CH CH_2 / CH

IV) CH^2 / C / OC CH / H_2C CH_2 / CH / $(H_3C)_2 \cdot C—OH$

Insieme con A. Linari [1] dall'isonitramminossima dell'α-terpineolo (V), riscaldando a 100° con acqua, accanto a una chetoterpina (VI), si è avuto, per la prima volta, un chetone del cineolo (VII):

V) H_3C N_2O_2H / C / HO·N:C CH_2 / H_2C CH^2 / CH / $(H_3C)_2C—OH$

VI) H_3C OH / C / OC CH_2 / H_2C CH_2 / CH / (H_3C)·C—OH

VII) CH^3 / O——C / H_2C CO / H_2C CH_2 / CH / ——$C(CH_3)_2$

Reazioni che decorrono così pianamente mi sono sembrate di qualche utilità per la chimica dei terpeni, sui quali, molte volte, i mezzi più blandi agiscono alterando la struttura delle molecole in un modo inaspettato. Per cui, proponendomi di determinare in quali casi il gruppo isonitramminico manifesti la notevole mobilità osservata nelle iso nitrammine suddette, ho studiato ancora due di queste ultime sostanze. Mi limito qui a confrontare il loro comportamento con quello delle altre precedentemente descritte, nella fiducia di potere, proseguendo le ricerche, dedurre qualche regola.

Nelle isonitramminossime del pinene e del terpineolo (formole I e V) il gruppo isonitramminico, unito a un atomo di carbonio terziario ciclico, può essere sostituito dall'ossidrile, già per per riscaldamento con acqua, o per azione degli idrati alcalini diluiti e freddi. A caldo, invece, questi ultimi reagenti lo sottraggono come acido iponitroso e nasce un doppio legame.

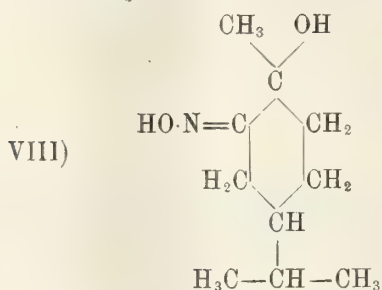
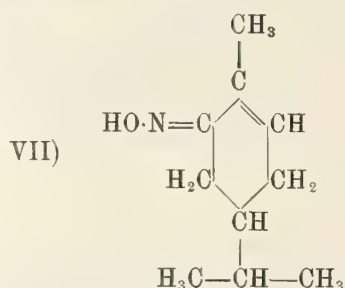
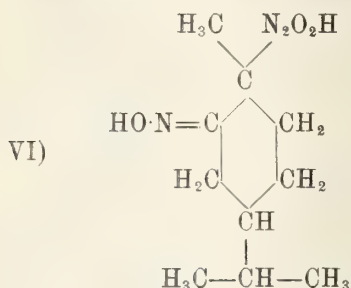
Assai più stabile è una nuova isonitrammina, di struttura analoga a quella del terpineolo. Essa (VI), non solamente non si decompone per ri-

[1] Gazz. ch. it., XLII, I, pag. 1 (1912).

scaldamento con acqua, ma cristallizza in gran parte inalterata dalle soluzioni acide bollenti. Gli alcali, però, agiscono su quest' isonitrammina, come sulle altre. A caldo la trasformano nell'ossima attiva (VII) del carvotanacetone, descritta per la prima volta da Harries [1]; a freddo la mutano nell'ossima di un ossi-carvomentone, non ancor noto:

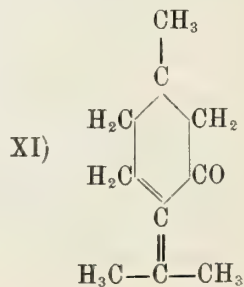
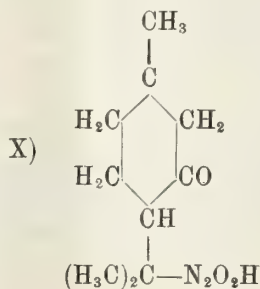
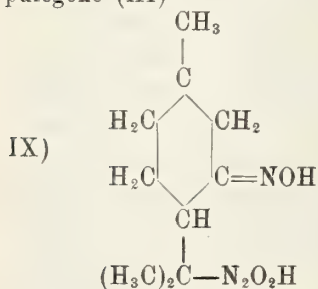
VI)
H_3C N_2O_2H
C
HO·N=C CH_2
H_2C CH_2
CH
$H_3C—CH—CH_3$

VII)
CH_3
C
HO·N=C CH
H_2C CH_2
CH
$H_3C—CH—CH_3$

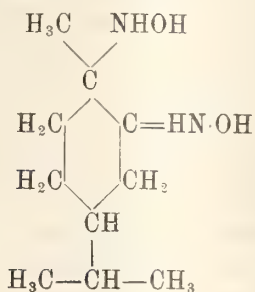
VIII)
CH_3 OH
C
HO·N=C CH_2
H_2C CH_2
CH
$H_3C—CH—CH_3$

Ecco, ora, il comportamento di due isonitrammine, in cui il gruppo isonitramminico è unito ad un atomo di carbonio terziario estraciclico. L'una (IX), derivata dal mentone, non elimina in nessuna condizione il radicale suddetto. Si può riscaldare lungamente a 150° e riaverla inalterata; gli alcali rimangono senza azione; gli acidi diluiti staccano solamente il gruppo ossimico. Sembrerebbe, quindi, che la posizione del gruppo isonitramminico influisca sopra la mobilità del medesimo. Senonchè [2], l'isonitrammina (X), che si ottiene per idrolisi dalla precedente, è di gran lunga meno stabile: disciolta nella quantità molecolare di potassa, già a 20° si trasforma in pulegone (XI)

IX)
CH_3
C
H_2C CH_2
H_2C C=NOH
CH
$(H_3C)_2C—N_2O_2H$

X)
CH_3
C
H_2C CH_2
H_2C CO
CH
$(H_3C)_2C—N_2O_2H$

XI)
CH_3
C
H_2C CH_2
H_2C CO
C
$H_3C—C—CH_3$

[1] Berichte, *34*, 1924 (1901).
[2] Cusmano, Gazz. ch. it., XXXIX, II, 453 (1909).

IDROSSILAMMINOSSIMA α-β DEL CARVOMENTONE.

```
      H3C   NHOH
         \ /
          C
         / \
     H2C     C=HN·OH
       |     |
     H2C     CH2
         \ /
          CH
          |
     H3C—CH—CH3
```

Si è preparato il carvomentone per mezzo dell'agevole processo descritto da Vavon (1), facendo assorbire una molecola di idrogeno al d-limonene, in presenza di nero di platino, e si è preparato il relativo bis-nitrosocloruro, del quale si è poi impiegata la porzione fondente a 96°.

Allo scopo di sostituire il radicale idrossilamminico al cloro in tale composto, si sospende questo nella soluzione metilica nella quantità equimolecolare di idrossilammina e si riscalda per qualche istante a b. m. La reazione è compiuta quando il bisnitrosocloruro si è disciolto. Si fa raffreddare e si aggiunge soluzione di carbonato sodico: si forma un precipitato voluminoso bianco, che, spremuto alla tromba, si purifica per mezzo di ripetute cristallizzazioni dall'etere. Si presenta, allora, in ciuffi di lunghi aghi bianchi fondenti a 118°. L'analisi corrisponde alla formola del composto ricercato: gr. 0,1304 dettero cc. 15,0 di azoto a 10° e 761 mm.; d'onde, trovato °/₀ N 13,89, calcolato per $C_{10}H_{20}O_2N_2$, 14,02.

Dalle acque madri si possono ricavare, in piccolissima quantità, l'ossima attiva del carvotanacetone, quella dell'ossi-tetraidrocarvone, che descriverò più sotto, infine due altre ossime, in bei cristalli bianchi, con i punti di fusione 120° e 160°.

L'idrossilamminossima è molto solubile negli ordinarî solventi organici, negli alcali diluiti e negli acidi minerali, piuttosto concentrati. Al pari dei composti analoghi riduce a freddo il nitrato d'argento ammoniacale e il liquido di Fehling. Trattata con sali ferrici si ossida e forma una polvere gialla amorfa, assai solubile in etere e contenente ferro. Tale polvere dà la reazione di Liebermann per i composti nitrosilici e, inoltre, sbattuta in soluzione eterea, con acido cloridrico concentrato cede a questo il ferro e si cambia in una sostanza di un bellissimo colore azzurro.

L'idrossilamminossima si condensa, in soluzione alcoolica a caldo, con le aldeidi.

(1) Compt. R., *152*, 1675 (1911).

Il *derivato benzilidenico* cristallizza dall'alcool in prismi incolori, duri che fondono a 141°. Gr. 0,1657 diedero cc. 14,0 di azoto a 13° e 752 mm.; d'onde trovato °/₀ N 10,11, calcolato per $C_{17}H_{23}N_2O_2$, 9,78.

Il *derivato p-nitro-benzilidenico* forma una sostanza gialla, polverulenta.

Isonitramminossima α-β del carvomentone.

Si prepara facendo gocciolare lentamente una soluzione di nitrito di sodio, in una soluzione, raffreddata con ghiaccio, del cloridrato dell'idrossilamminossima descritta innanzi. Precipitano fogliette incolore, o leggermente azzurrognole, le quali asciugate all'aria fondono fra 60° e 62°. Il composto, cristallizzato dall'alcool acquoso si presenta in belle tavolette quadrangolari, lucenti e allora fonde a 64°. All'analisi: 1) gr. 0,2439 dettero CO_2 gr. 0,4374; H_2O gr. 0,1871. 2) gr. 0,0655 dettero N cc. 9,0 a 11° e 760 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{19}O_3N_3 + H_2O$
C	48,91	48,56
H	8,59	8.5
N	16,49	17,01

Come si vede, l'isonitrammina cristallizza insieme con acqua; ma per renderla anidra basta tenerla qualche tempo in essiccatore. Allora, però, diviene oleosa, e riprende l'abito cristallino solo quando si mette in contatto con acqua.

È solubile scarsamente in acqua; abbastanza in alcool e in etere. Colora in azzurro le soluzioni solforiche di fenolo e di difenilammina.

Se ne sono preparati varî sali. Quelli di sodio e di potassio, che si ottengono sciogliendo l'isonitrammina nei carbonati dei detti metalli, sono facilmente idrolizzati dall'acqua. Il sale ammonico forma minuti cristalli ed è assai solubile in acqua. Il sale d'argento, ottenuto per doppia decomposizione dal precedente, è una sostanza bianca amorfa, pochissimo solubile nell'acqua e riscaldato a secco esplode.

Decomposizione dell'isonitramminossima del carvomentone.

Se si riscalda sino all'ebollizione una soluzione acquosa del sale potassico dell'isonitramminossima suddetta si sviluppa protossido d'azoto e si forma quantitativamente l'ossima attiva del carvotanacetone (formola VII), che viene trasportata dal vapor d'acqua. Tale ossima, in grandi cristalli che fondono a 76°, fu identificata con un campione preparato dal carvotanacetone.

Nelle condizioni descritte, dunque, gli alcali sottraggono acido iponitroso e nasce un doppio legame. Per sostituire al gruppo isonitramminico

l'ossidrile non ci si può valere degli acidi, come per le isonitrammine del pinene e del terpineolo. Il composto qui descritto, dopo ebollizione con acido acetico, o anche con acido cloridrico allungato, rimane in gran parte inalterato. Si forma solamente qualche goccia di un olio fragrante, che si riconosce come carvotanacetone, per mezzo del semicarbazone. Gli acidi, quindi, agiscono debolmente sul gruppo isonitramminico e sull'ossimico: il primo, come in altri casi, viene probabilmente sostituito dall'ossidrile, ma l'ossi-carvomentone, che si forma, nella sua qualità di alcool terziario, si disidrata a causa degli acidi medesimi e si cambia in carvotanacetone.

Si può, tuttavia, giungere a una sostituzione stabile con l'ossidrile nel modo che segue:

Ossi-carvomentone.

Si discioglie l'isonitramminossima nella quantità equimolecolare di carbonato di potassio e si fa disseccare lentamente la soluzione sopra l'acido solforico. Si sviluppa protossido d'azoto e si forma il sale dell'ossima dell'ossicarvomentone. Decomponendolo con acido carbonico, si separa un olio il quale, a poco a poco, in parte cristallizza. Si lavano i cristalli con etere di petrolio e si sciolgono in questo solvente all'ebollizione. Con il raffreddamento, si depositano fogliette romboidali madreperlacee, con il punto di fusione a 102°. Analisi: gr. 0,0859 dettero CO_2 gr. 0,2037, H_2O gr. 0,0819.

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{18}O\,(NOH)$
C	64,67	64,78
H	10,68	10,37

Il composto si palesa come un'ossima perchè riduce il liquido di Fehling, dopo idrolisi; è poco solubile negli acidi diluiti, più facilmente negli alcali. Si scioglie in etere, alcool, benzolo.

Se si tenta di passare dall'ossima al chetone relativo, cioè all'ossi-carvomentone, impiegando come idrolizzanti acido solforico, o anche acido ossalico, diluiti, si perviene, invece, al carvotanacetone. Ho, però, trovato che l'acido nitroso si presta allo scopo, poichè esso, senza agire sul gruppo alcoolico, trasforma l'ossima in un composto pernitrosilico, da cui si potrà, con reagenti alcalini, passare facilmente all'ossicarvomentone.

Il *composto pernitrosilico* si prepara in modo agevole, sciogliendo l'ossima in un eccesso di nitrito etilico, e poi lasciando che questo evapori. Si ottiene un olio il quale riscaldato in soluzione acquosa-alcoolica con idrossilammina, fornisce l'ossima originaria; e, con semicarbazide, dà un *semicarbazone dell'ossicarvomentone* in aghi bianchi, duri (dall'alcool), che fondono a 172°.

Sale d'idrossilammonio dell'8-isonitramminomentone.

Quando si mescolano, raffreddando con ghiaccio e sale, due soluzioni concentrate in alcool metilico dell'isonitrammina (formola X) e d'idrossilammina, precipita tosto una sostanza in lunghi aghi bianchi. Essiccata all'aria, fonde con decomposizione a 68°. L'analisi e il comportamento corrispondono a quelli di un sale $C_{10}H_{18}O_3N_2 . H_2N . OH$. Difatti, gr. 0,2654 dettero cc. 35,5 di azoto a 10° e 764 mm., cioè il 16,57 %, mentre si calcola 17,03. D'altra parte, il composto cede facilmente a freddo idrossilammina agli acidi e agli alcali diluiti. Nel primo caso si può raccogliere l'isonitrammina primitiva; nel secondo no, chè essa tosto si trasforma in pulegone. Detto sale si conserva lungamente inalterato allo stato solido; invece si trasforma in breve tempo nell'

Isonitramminossima del mentone

se disciolto in alcool o in etere, nei quali è assai solubile a temperatura ordinaria. Facendo evaporare il solvente si trova un olio il quale, però, a poco, a poco si rapprende in grossi cristalli prismatici che fondono a 77°. Il nuovo composto all'analisi dette per gr. 0,1303, cc. 20,0 di N a 11°,7 e 764,7 mm., cioè il 18,51 %, mentre per $C_{10}H_{19}O_3N_3$ si calcola N % 18.37. È un poco solubile a caldo nell'acqua; abbastanza solubile in alcool, etere, benzolo, acido acetico, dai quali tutti cristallizza bene. Colora in azzurro le soluzioni solforiche di difenilammina e di fenolo. Lasciato qualche tempo in contatto con gli acidi, a freddo, conserva intatto il gruppo isonitramminico, ma elimina l'ossimico e si ripristina l'8-isonitramminomentone. A differenza di quest'ultimo, è assai stabile al calore; infatti si mantiene lungamente inalterato a 150°.

Sale potassico. — Si ottiene sciogliendo l'isonitramminossima nel carbonato di potassio. Cristallizza dall'alcool acquoso in grandi tavole incolore. Riscaldato sulla lamina di platino, oltre i 350° esplode, dando vapori nitrosi. Le analisi corrispondono alla formola $C_{10}H_{18}N_3O_3K + 2H_2O$: difatti si è trovato K % 13,0, N % 14,22; calcolato K 12,89, N % 13,87.

Sale sodico. — Cristallizza in aghi bianchi dall'acqua e alcool. Fonde a 66°; ma seguitando a riscaldare il liquido risolidifica, perdendo acqua, e a 220° fonde di nuovo con decomposizione.

Una analisi dette per esso il 13,42 % di azoto; per $C_{10}H_{18}N_3O_3Na + 4H_2O$ si calcola 13,01. Detto sale si conserva inalterato all'aria; ma in essiccatore perde acqua e si trasforma nel composto che fonde a 220°. Allora il contenuto in azoto sale al 16,31 %; calcolato per $C_{10}H_{14}N_3O_3Na$, 16,7.

Sale ammonico. — Si ottiene facendo gorgogliare ammoniaca nella soluzione eterea dell'isonitramminossima; cristallizza in prismi incolori e riscaldato a secco, verso 100° si dissocia nei due componenti.

Ringrazio il laureando sig. L. Reggianini dell'aiuto prestatomi in queste ricerche.

Chimica. — *Idrogenazione dell'acido santoninico. Una biidro-santonina.* Nota II di Guido Cusmano, presentata dal Socio A. Angeli.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Influenza degli alogeni sulla fototropia negli idrazoni* [1]. Nota II di F. Graziani, presentata dal Corrispondente L. Balbiano.

In una Nota precedente [2], in cui ebbi ad occuparmi di questo argomento, rendevo conto dei risultati ottenuti colla p-bromofenilidrazina, la quale, corrispondentemente alla p-tolilidrazina, aveva tendenza a dare idrazoni fototropi. Dicevo allora come questa ricerca mi fosse stata suggerita dal fatto che A. Senier e F. G. Shepheard [3], cercando la fototropia in alcune basi di Schiff, avevano trovato che la saliciliden-m-cloroanilina e la saliciliden-p-cloroanilina non sono fototrope, mentre lo è la saliciliden-o-cloroanilina. Ora questo disaccordo colla regola trovata da M. Padoa e F. Graziani [4] per gli idrazoni, riguardo alla relazione esistente fra la struttura delle idrazine e la possibilità o no di dare idrazoni fototropi, non si sapeva, *a priori*, se attribuirlo alla presenza dell'alogeno o piuttosto all'assenza dell'aggruppamento -NH-.

Ho continuato la ricerca in questo senso, prendendo in esame idrazoni derivati dalle 3 clorofenilidrazine isomere. Ora l'esperienza ha dimostrato che nessuno degli o-clorofenilidrazoni preparati presenta il fenomeno della fototropia: mentre tutti e 7 i m-clorofenilidrazoni esaminati, dal più al meno, sono fototropi: e degli 8 p-clorofenilidrazoni ottenuti, 4 presentano la fototropia.

Se ne può quindi certamente dedurre che la presenza di alogeni come sostituenti nella fenilidrazina, non influisce affatto in senso contrario alla regola di M. Padoa e F. Graziani: anzi questa viene ancora una volta confermata.

La causa del disaccordo che le basi di Schiff presentano colla suaccennata regola, non devesi quindi ricercare in un'influenza dell'alogeno, ma

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Politecnico di Torino.
[2] Questi Rendiconti, 1910, II, 190.
[3] Transactions of the Chem. Society, 1909, vol. 95, pag. 1943.
[4] Questi Rendiconti, 1909, II, pagg. 269 e 559; 1910, I, 489.

piuttosto nel fatto che tali composti non contengono quell'aggruppamento -NH-, la cui presenza ha forse un'influenza capitale sul fenomeno della fototropia negli idrazoni.

Parte sperimentale.

Innanzi tutto ho preparato le saliciliden-cloroaniline descritte da A. Senier e F. G. Shepheard (l. c.): esse, in tutte le loro proprietà, corrispondono perfettamente ai composti ottenuti da tali autori.

o-clorofenilidrazoni.

L'o-clorofenilidrazina $Cl\,C_6H_4 . NH . NH_2$, preparata col metodo descritto da Willgerodt [1], cristallizza dall'etere in lunghi aghi piatti, quasi incolori: fonde a 46°-47° [2].

Il cloridrato cristallizza in lunghi aghi bianchi, che fondono a 194° con lieve decomposizione.

Gli *orto-* clorofenilidrazoni, come pure i *meta-* ed i *para-*, si ottengono tutti versando nella soluzione acquosa dei cloridrati delle idrazine le aldeidi (se queste sono solide, si adoperano in soluzione alcoolica concentrata), e aggiungendo, se occorre, un po' di acetato sodico: agitando, precipitano gli idrazoni. Si purificano tutti cristallizzandoli dall'alcool a 95°.

La maggior parte degli idrazoni che ho preparato, non erano finora noti.

1. *o-clorofenilidrazone della benzaldeide.*

$$Cl\,C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_5 .$$

Cristallizza in minutissimi aghi bianchi. P. F. 73°. *Non è fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	12,15	12,07

2. *o-clorofenilidrazone dell'anisaldeide.*

$$Cl\,C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . OCH_3 .$$

Si ottiene in polvere cristallina bianca, leggerissima. P. F. 67°. *Non fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,75	10,78

[1] Ber. d. d. chem. Gesell., *24,* 1660 (1891).

[2] G. Ponzio, Gazz. Chim. Ital., *29,* I, 281 (1899).

3. *o-clorofenilidrazone del cuminolo.*
$Cl\,C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH(CH_3)_2$.

Aghetti leggermente giallognoli. Fonde a 67°. *Non è fototropo.*

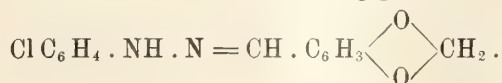
	Calcolato	Trovato
N %	10,28	10,42

4. *o-clorofenilidrazone dell'aldeide cinnamica.*
$Cl\,C_6H_4 . NH . N = CH . CH = CH . C_6H_5$.

Cristallizza in begli aghetti piatti, colore giallo-solfo, che fondono a 99°. *Non è fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,92	11,04

5. *o-clorofenilidrazone del piperonal.*

$$Cl\,C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_3 \langle \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} \rangle CH_2 .$$

Aghetti piatti, giallognoli. P. F. 96°. *Non fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,21	10,34

6. *o-clorofenilidrazone dell'aldeide salicilica.*
$Cl\,C_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . OH$.

Già preparato da Auwers [1]. Fogliette gialle. P. F. 123°. *Non fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	11,36	11,41

m-clorofenilidrazoni.

La m-clorofenilidrazina libera è oleosa. Il cloridrato, già preparato da Willgerodt e Mühe [2] che ne dànno il P. F. 235°-236°, l'ho ottenuto in begli aghi bianchi, che a 225° incominciano a imbrunire, e a 229° fondono con forte decomposizione.

[1] Liebig's Annalen, *365*, 323.
[2] Journ. f. prakt. Chem. [2] *44*, 451.

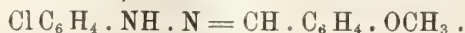
1. *m-clorofenilidrazone della benzaldeide.*

$Cl C_6 H_4 . NH . N = CH . C_6 H_5 .$

Già preparato da Hewitt (¹). Cristallizza in aghi bianchi. Al sole, in 4-5 minuti, assume una leggera colorazione rosa, appena percettibile, sì che non è possibile determinare un punto di scoloramento al calore. Fonde a 133°.

	Calcolato	Trovato
N °/₀	12,15	12,14

2. *m-clorofenilidrazone dell'anisaldeide.*

$Cl C_6 H_4 . NH . N = CH . C_6 H_4 . OCH_3 .$

Begli aghi piatti, bianchi. P. F. 135°. Al sole in 2-3 minuti assume colorazione rossa: per riscaldamento di questa modificazione a 100-105°, il colore ritorna al primitivo. Al buio retrocede in un giorno.

	Calcolato	Trovato
N °/₀	10,75	10,82

3. *m-clorofenilidrazone del cuminolo.*

$Cl C_6 H_4 . NH . N = CH . C_6 H_4 . CH(CH_3)_2 .$

Aghi piatti, bianchi. *È assai fototropo*: in 2-3 minuti, al sole, assume un' intensa colorazione rossa, che al buio retrocede in un paio di giorni. Per riscaldamento si scolora a 95°-100°. Fonde nettamente a 131°.

	Calcolato	Trovato
N °/₀	10,28	10,31

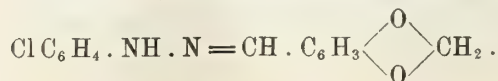
4. *m-clorofenilidrazone dell'aldeide cinnamica.*

$Cl C_6 H_4 . NH . N = CH . CH = CH . C_6 H_5 .$

Si ottiene in polvere cristallina gialla. In 2-3 minuti, al sole, passa al colore cioccolato: questa colorazione retrocede per riscaldamento a 80°-85°; al buio in 3 giorni. Fonde a 120°.

	Calcolato	Trovato
N °/₀	10,92	11,08

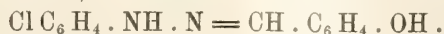
5. *m-clorofenilidrazone del piperonal.*

$$Cl C_6 H_4 . NH . N = CH . C_6 H_3 \langle {}^{O}_{O} \rangle CH_2 .$$

Minutissimi aghi bianchi. *È fortemente fototropo*: in meno di un minuto, al sole, il colore passa al rosso intensissimo: riscaldato intorno ai 70°

(¹) Journ. of the chem. Soc. of London, *63*, 871.

si scolora: la colorazione retrocede al buio in un giorno. Fonde a 95°.

	Calcolato	Trovato
N °/₀	10,21	10,26

6. *m-clorofenilidrazone dell'aldeide salicilica.*
$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N = CH\,.\,C_6H_4\,.\,OH\,.$

Già preparato da Auwers [1] che ne dà il P. F. 163°-164°. Cristallizza in aghetti giallognoli. Al sole presenta un lievissimo aumento nella colorazione: non se ne può fare il punto di scoloramento. P. F. 165°.

	Calcolato	Trovato
N °/₀	11,36	11,42

7. *m-clorofenilidrazone dell'aldeide p-toluica.*
$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N = CH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3\,.$

Polvere cristallina bianca. Al sole in 4-5 minuti assume colorazione rosa, che retrocede per riscaldamento a 80°-85°, o mantenuto al buio 2 o 3 giorni. Fonde a 112°.

	Calcolato	Trovato
N °/₀	11,46	11.41

p-clorofenilidrazoni.

La p-clorofenilidrazina, già descritta da diversi autori, l'ho ottenuta cristallizzata dall'etere in lunghi aghi bianchi sottilissimi, che fondono a 90° [2].

Il cloridrato, che cristallizza dall'alcool pure in finissimi aghi bianchi, fonde a 225°-230°, con forte decomposizione.

1. *p-clorofenilidrazone della benzaldeide.*
$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N = CH\,.\,C_6H_5\,.$

Preparato da Hewitt [3], col P. F. 127°.

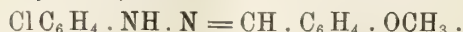
Minutissimi aghi bianchi. P. F. 132°. Al sole in 3-4 minuti la colorazione passa al rosa, e retrocede al buio in un giorno, e prontamente se riscaldato a 65°-70°.

	Calcolato	Trovato
N °/₀	12,15	12,25

(1) Liebig's Annalen, *365*, 324.

(2) Elsinghorst, Liebig's Annalen, *248*, 94, lo descrive oleoso; Willgerodt u. Böhm, Journ. f. prak. Chem. [2], *43*, 482, dànno il P. F. 83°; Hewitt, Journ. of the chem. Soc., *63*, 672, dà il P. F. 90°; Bamberger, Ber. d. d. chem. Gesell., *30*, 218, dà il P. F. 88°; Voswinkel, Ber. d. d. chem. Gesell., *34*, 2351, dà il P. F. 88°.

(3) Journ. of the chem. Soc. of London, *63*, 873.

2. *p-clorofenilidrazone dell'anisaldeide.*
$Cl C_6 H_4 . NH . N = CH . C_6 H_4 . OCH_3$.

Fogliette finissime, bianche. P. F. 150°. *Non è fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,75	10.79

3. *p-clorofenilidrazone del cuminolo.*
$Cl C_6 H_4 . NH . N = CH . C_6 H_4 . CH(CH_3)_2$.

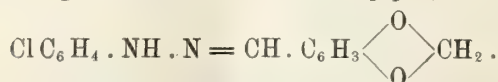
Lunghi aghi piatti, leggermente giallognoli. *È assai fototropo*: in appena un minuto al sole assume un bel colore rosso, che retrocede al buio in un giorno, e si scolora prontamente se riscaldato a circa 90°. P. F. 131°.

	Calcolato	Trovato
N %	10,28	10,31

4. *p-clorofenilidrazone dell'aldeide cinnamica.*
$Cl C_6 H_4 . NH . N = CH . CH = CH . C_6 H_5$.

Aghetti giallo-verdi. Al sole, in un paio di minuti, assume colorazione verde-bruna, che retrocede per riscaldamento a 90°-95°, e al buio in due giorni. Fonde a 136°.

	Calcolato	Trovato
N %	10,92	10,97

5. *p-clorofenilidrazone del piperonal.*
$$Cl C_6 H_4 . NH . N = CH . C_6 H_3 \langle {}^{O}_{O} \rangle CH_2 .$$

Fogliette appena giallognole. P. F. 143°. *Non è fototropo.*

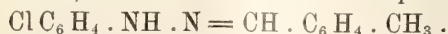
	Calcolato	Trovato
N %	10,21	10,17

6. *p-clorofenilidrazone dell'aldeide salicilica.*
$Cl C_6 H_4 . NH . N = CH . C_6 H_4 . OH$.

Fogliette giallognole, fondenti a 173°. *Non presenta fototropia.* È già stato descritto da Auwers [1], col P. F. 169°-170°.

	Calcolato	Trovato
N %	11,36	11,42

[1] Liebig's Annalen, *365*, 325.

7. *p-clorofenilidrazone dell'aldeide p-toluica.*
$ClC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_4 . CH_3$.

Aghi piatti, leggermente gialli. Esposto alla luce diretta del sole per qualche minuto, presenta un leggero aumento nell'intensità della colorazione, con tendenza al rosa: ma non ne ho potuto determinare il punto di scoloramento per riscaldamento.

	Calcolato	Trovato
N %	11,46	11,38

8. *p-clorofenilidrazone della vanillina.*
$ClC_6H_4 . NH . N = CH . C_6H_3 (OH) (OCH_3)$.

Aghetti piatti, giallognoli. Fonde a 135°. *Non è fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,13	10,28

Chimica. — *I sistemi binarî del cloruro di litio coi cloruri dei metalli alcalino-terrosi* [1]. Nota di C. Sandonnini, presentata dal Socio G. Ciamician.

In Note precedenti [2] vennero studiati quasi tutti i possibili sistemi binari di cloruri di elementi che presentino la stessa valenza, e ciò per la ricerca sia dei possibili casi di isomorfismo sia della tendenza a combinarsi tra i cloruri stessi ad alta temperatura.

Lo studio venne limitato ai sistemi binarî formati da cloruri di elementi monovalenti ed a quelli di elementi bivalenti poichè pochi dei cloruri degli elementi trivalenti si prestano ad uno studio simile.

Sistemi binarî formati da sali di due elementi di valenza diversa vennero già esperimentati in gran numero specialmente per la ricerca delle combinazioni possibili allo stato anidro e per vedere se quei composti che si formano per deposizione da soluzioni si formano pure per fusione dei componenti.

Come completamento delle ricerche che ho iniziate da parecchio tempo, mi parve non privo di interesse lo studio dei sistemi binarî formati dai cloruri di quegli elementi che si possono considerare come termini intermedî

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

(2) Questi Rendiconti, *20*, 1° sem., 758; 2° sem., 456, 588, 646 (1911); *21*, 1° sem., 61, 208, 493; 2° sem., 524, 634 (1912).

tra il gruppo naturale a cui appartengono ed un altro gruppo, coi cloruri degli elementi di questo secondo gruppo.

È noto come i primi elementi del primo piccolo periodo abbiano in parecchi punti una maggiore analogia di comportamento cogli elementi del gruppo successivo e particolarmente con quello del secondo piccolo periodo che non cogli elementi del loro gruppo. E così il litio assomiglia al magnesio, il berillio all'alluminio, il boro al silicio.

Anche per le leghe metalliche binarie formate da questi elementi tra di loro e cogli altri, Masing e Tammann (1) dimostrarono come non valgano le regole sulla tendenza a combinarsi dedotte per gli altri elementi e come anzi il comportamento del litio nelle leghe si avvicini maggiormente a quello del magnesio cogli stessi elementi che non a quello degli alcalini. Inoltre questi esperimentatori trovarono che da miscele fuse di magnesio e litio si deposita una serie di cristalli misti con lacuna molto ristretta, fatto abbastanza raro tra i metalli a punto di fusione relativamente basso.

Dallo studio dei sistemi del cloruro di litio coi cloruri alcalini si potè dedurre una maggiore analogia del cloruro di litio coi cloruri del sotto-gruppo del sodio che non per quelli del sotto-gruppo del potassio, dal fatto che mentre il cloruro di litio dà cristalli misti coi cloruri del secondo sotto-gruppo, in rapporti più o meno larghi, esso è affatto insolubile allo stato solido nei cloruri del primo sotto-gruppo.

Da O. Menge (2) venne dimostrato che tanto il cloruro di potassio quanto il cloruro di sodio coi cloruri di magnesio e calcio dànno composti ben rivelabili. Dato ciò sembrava interessante vedere quale fosse il comportamento del cloruro di litio col cloruro di magnesio e gli altri cloruri alcalino-terrosi.

Miscele di un sale di litio con un sale di elementi alcalino-terrosi vennero già esperimentate da Wallace (3), che esperimentò i sistemi $Li_2SiO_3 - MgSiO_3$; $Li_2SiO_3 - CaSiO_3$; $Li_2SiO_3 - SrSiO_3$; $Li_2SiO_3 - BaSiO_3$; e ne dedusse una miscibilità parziale allo stato solido (per tutti i sistemi si ha il tipo quinto di cristallizzazione dei cristalli misti) e da Müller (4), che esperimentò il sistema $Li_2SO_4 - CaSO_4$, deducendo per le concentrazioni esperimentate, la formazione di un semplice eutettico.

Tuttavia dato che i sali sperimentati da Wallace fondono molto alti e e specialmente i silicati dànno risultati non sempre attendibili per le eccessive soprafusioni, ed anche per avere una serie di esperienze direttamente comparabili con quelle già da me eseguite ho creduto bene estendere la ricerca ai cloruri di questi elementi.

(1) Zeitschr. f. an. Chem. *67*, 197 (1910).
(2) Zeitschr f. an. Chem. *72*, 162 (1911).
(3) Zeitschr. f. an. Chem. *63*, 1 (1909).
(4) N. Jahrb. f. Min. u. Geol. Beil. *30*, 1 (1910).

1. *Il sistema cloruro di litio - cloruro di magnesio.*

Il cloruro di magnesio era lo stesso da me usato altre volte, proveniente dalla ditta Kahlbaum e conteneva circa 1 °/₀ di ossido e 5 °/₀ di acqua; di questo venne tenuto conto nel calcolo delle percentuali delle varie miscele.

Dalle curve di raffreddamento di queste ultime risultò che i due componenti sono completamente solubili allo stato solido; l'intervallo di cristallizzazione delle soluzioni solide risultanti è molto ristretto ed il fine di cristallizzazione non è ben netto, dimodochè nella fig. 1ª son dati solamente gli inizî di cristallizzazione. La curva inoltre presenta un minimo di solidificazione a 40 mol °/₀ di $MgCl_2$ e a 570°; la curva di raffreddamento di questa miscela è infatti caratteristica.

TABELLA 1ª.

Molecole °/₀ di $MgCl_2$	Inizio di csistallizzazione	Fine di cristallizzazione
0.0	602°	—
5 58	590	583
11.3	586	—
16.2	580	—
30.5	577	—
39.7	570	—
56.8	580	—
70.2	595	579
80.0	602	595
89.0	658	646
100.0	712	—

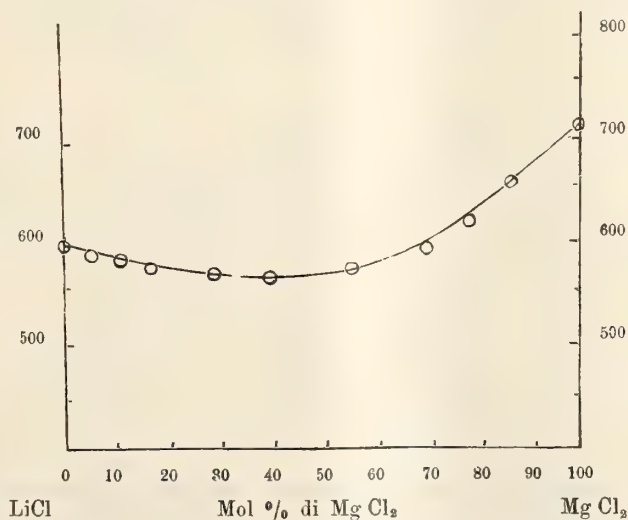



FIG. 1. — Cloruro di litio + cloruro di magnesio.

Le curve di raffreddamento vennero costruite sino a 300°, ma non venne notato, sino a questa temperatura, alcuno sviluppo di calore dovuto ad una possibile distruzione parziale o totale delle soluzioni solide.

2. *Il sistema cloruro di litio - cloruro di calcio.*

La curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di fusione del cloruro di litio sino a 492° circa e a 36.6 mol. °/₀ di $CaCl_2$ per risalire al punto di fusione del cloruro di calcio. Per le miscele comprese tra 10 e 60 mol. °/₀ di $CaCl_2$ si nota, quando tutta la massa è solidificata, uno sviluppo di calore che ha il suo massimo di temperatura a 30.1 ; 33.4 ; 36.4 mol °/₀ di $CaCl_2$ e che va lentamente diminuendo per un contenuto inferiore o superiore di $CaCl_2$ (tabella 2ª).

Dalle curve di raffreddamento si rivela con sicurezza solamente l'inizio di cristallizzazione, ed il secondo arresto che avviene quando tutta la massa è solidificata. La miscela a 36.4 mol. di $CaCl_2$ che corrisponde al minimo di cristallizzazione, cristallizza a temperatura quasi costante (492°) con produzione di calore notevolissima, mentrechè al secondo arresto corrisponde uno sviluppo di calore molto più debole. Dal diagramma costruibile coi dati termici (fig. 2ª) si deve concludere che i due componenti dànno una serie continua di soluzioni solide che cristallizza con un minimo molto acuto. Tuttavia queste soluzioni solide si scindono ad una temperatura assai vicina a quella di solidificazione, riducendosi rapidamente ad un miscuglio meccanico di due soluzioni solide dei componenti in rapporti assai limitati.

Tabella 2ª.

Molecole °/₀ di $CaCl_2$	Inizio di cristallizzazione	Inizio di smistamento
0.0	602°	—
4.3	590	—
9.2	575	—
14.3	560	430°
21.1	540	438
27.5	525	440
30.1	512	445
33.4	496	445
36.4	492	445
41.6	537	440
47.0	620	?
60.0	704	432
77.4	738	—
90.0	763	—
100.0	772	—

Un tipo simile di cristallizzazione di soluzioni solide venne trovato anche in leghe metalliche e specialmente per leghe di nickel e cromo [1].

[1] G. Voss. Zeitsch. f. an. Chem. *57*, 60 (1908).

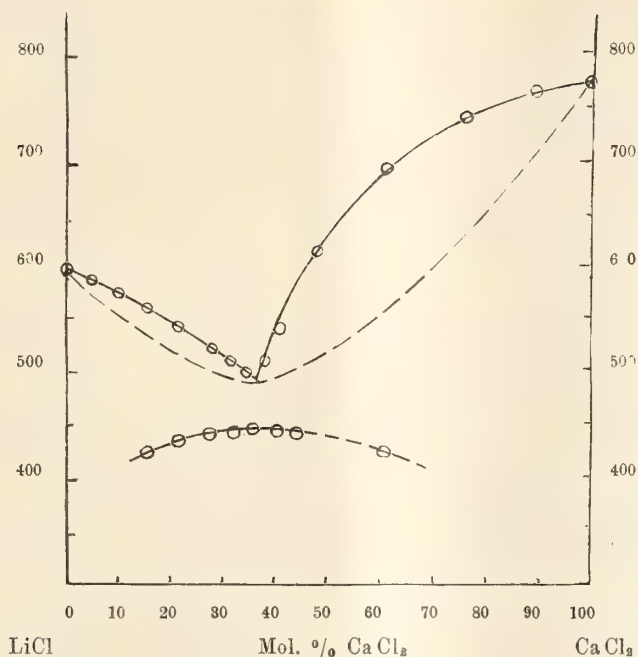



Fig. 2. — Cloruro di litio + cloruro di calcio.

3. *Il sistema cloruro di litio - cloruro di stronzio.*

Dai dati termici ottenuti risulta che non dànno nè combinazioni nè soluzioni solide, ma un semplice eutettico, la cui concentrazione è circa 48 mol. °/₀ di $SrCl_2$, e che solidifica a circa 492° (fig. 3ª).

Tabella 3ª.

Molecole °/₀ di $SrCl_2$	Temperatura di cristallizzazione primaria	Temperatura di cristallizzazione eutettica	Durate in secondi per 10 grammi
0.0	602°	—	—
5.0	597	471°	30″
10.0	582	473	50
20.0	56[illegible]	472	90
30.0	536	471	110
40.0	?	473	150
50.0	500	473	120
60.0	581	473	100
70.0	667	472	70
80.0	740	473	60
90.0	790	473	40
95 0	832	471	20
100.0	860	—	—

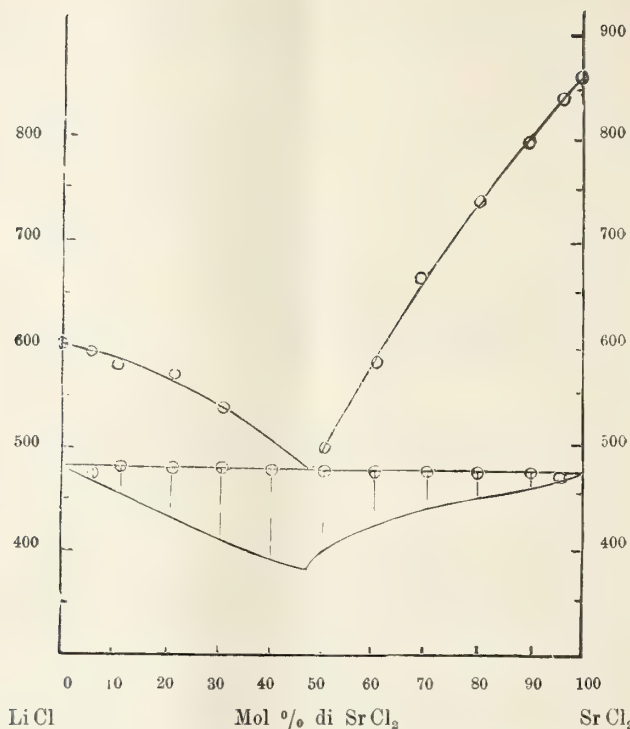



Fig. 3. — Cloruro di litio + cloruro di stronzio.

4. *Il sistema cloruro di litio - cloruro di bario.*

Analogamente al sistema precedente non si ha nè formazione di composti nè formazione di soluzioni solide. La miscela eutettica giace circa a 33 mol. di $BaCl_2$ e a 510° (fig. 4ª).

Tabella 4ª.

Molecole °/₀ di $BaCl_2$	Temperature di cristallizzazione primaria	Temperature di cristallizzazione eutettica	Durate in secondi per 10 grammi	Temperatura di trasformazione di $BaCl_2$
0.0	602°	—	—	—
5.0	592	507°	30″	—
20.0	580	508	40	—
20.0	560	511	80	—
30.0	532	510	150	—
40.0	556	510	120	—
50.0	649	510	90	—
60.0	713	512	70	—
70.0	775	510	50	—
80.0	825	510	40	—
90.0	876	511	30	—
95.0	903	502	?	—
100.0	960	—	—	923

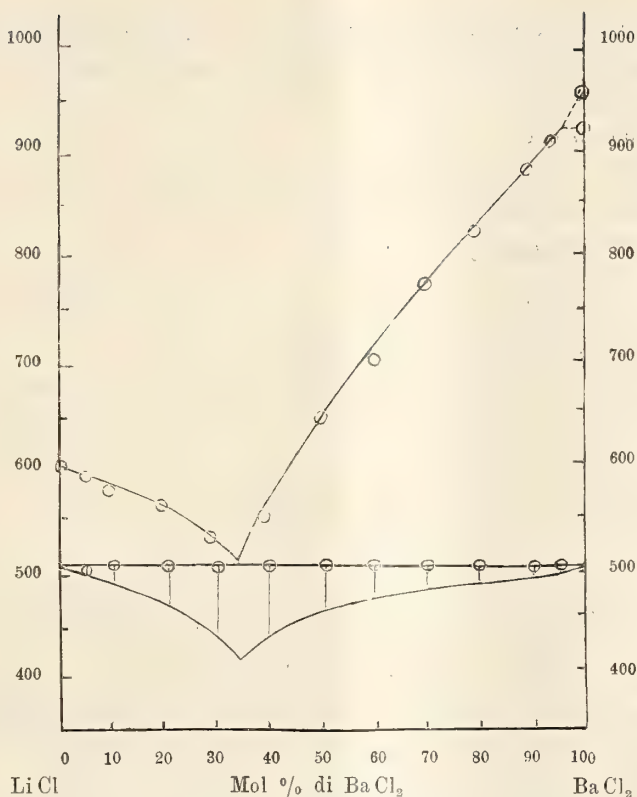



Fig. 4. — Cloruro di litio + cloruro di bario.

Concludendo, il cloruro di litio forma:

1°) col cloruro di magnesio soluzioni solide in tutti i rapporti, stabili anche a bassa temperatura;

2°) col cloruro di calcio pure soluzioni solide che si scompongono per raffreddamento;

3°) coi cloruri di stronzio e bario semplici eutettici.

Ciò sta in accordo col ben noto fatto che la analogia del litio, massima pel magnesio, va diminuendo col crescere del peso atomico degli altri metalli alcalino-terrosi. D'altro lato si rileva come il comportamento del litio si scosti da quello degli altri alcalini, che col cloruro di magnesio dànno cloruri doppî; nell'assieme i fatti osservati stanno quindi in accordo con le regolarità del sistema periodico. Resta la questione come una molecola $LiCl$ possa dare soluzioni solide con una $MgCl_2$ o $CaCl_2$. A prescindere dal fatto che a temperature elevate si hanno cristalli misti anche per composti di forme di combinazioni che presentano una diversità anche maggiore, ricorderò

che Steger ([1]) trovò formazione di soluzioni solide tra HgI_2 e AgI e G. Herrmann ([2]) tra il cloruro rameoso ed i cloruri di zinco e cadmio. Si può supporre che in questi cristalli misti il cloruro monovalente entri in molecole doppie Li_2Cl_2, ma non si possono portare fatti precisi in appoggio a questa supposizione.

Chimica. — *Sistema* CaO-B^2O^3-H^2O *a 30°*. Nota I di U. Sborgi, presentata dal Socio R. Nasini ([3]).

Colla presente Nota si inizia lo studio dei borati alcalino-terrosi coi metodi indicati in un lavoro precedente ([4]).

I borati di calcio preparati per via umida che sono stati più sicuramente descritti fin qui sono i seguenti:

	Molecole CaO B²O³ H²O	CaO %	B²O³ %	H²O %	
I	1-1-2	34.59	43.18	22.23	Rose ([5])
II	1-1-4	28.30	35.3	36.40	Van' t' Hoff e Meyerhoffer ([6])
III	1-1-6	23.90	29.9	46.20	Ditte ([7])
IV	4-5-9	31.40	48.9	18.90	Van' t' Hoff ([8])
V	2-3-5	27.20	50.9	21.90	Van' t' Hoff ([9])
VI	2-3-7	25.10	46.8	28.10	Van' t' Hoff e Meyerhoffer ([10])
VII	2-3-9	23.10	43.4	33.50	Van' t' Hoff e Meyerhoffer ([11])
VIII	3-5-9	24 70	51.4	23.90	Van' t' Hoff ([12]) (Rose)
IX	1-2-5	19.59	48.93	31.48	Ditte ([13])
X	1-2-8	16.48	41.15	42.37	Popp ([14])
XI	1-3-4	16.60	62.10	21.30	Ditte ([15]) Van' t' Hoff e Meyerhoffer ([16])
XII	1-3-8	13.70	51.20	35 10	Van ' t' Hoff e Meyerhoffer ([17])
XIII	1-3-12	11.70	43.50	54.80	Van ' t' Hoff e Meyerhoffer ([18])
XIV	1-4-9	11.20	56.20	32.60	Laurent ([19])
XV	1-4-12	10.14	50.72	39.15	Ditte ([20])

([1]) Zeitschr. f. Phys. Chem. *43*, 595 (1903).
([2]) Zeitschr. f. an. Chem. *71*, 257 (1911).
([3]) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa.
([4]) Rendic. R. Accad. Lincei, vol. XXI, *2*, fasc. 12, pag. 855.
([5]) Pogg. 86, 561; J. B. 1852, 312; V. anche Van't'Hoff e Meyerhoffer Ann. 351 (1906) 102 e Van' t' Hoff e Behn. Ber. Berl. Ak. 1906, 653.
([6]) Ann. 361 (1907) 100.
([7]) Ann. Chim. Phys. [5] 30, 1883, 248; Compt. rend. *96*, 1883 1663; V. anche van't'Hoff e Meyerhoffer, loc. cit
([8]) Ber. Berl. Akad. 1906, II 572.
([9]) Id. id. pagg. 690, 653.
([10]) Loc. cit.
([11]) Loc. cit.
([12]) Ber. Berl. Akad. 1906, II, 568.
([13]) Loc cit.
([14]) Ann. Suppl. *8*, 1872 10.
([15]) Compt. rend. *77*, 1873, 783.
([16]) Loc. cit.
([17]) Id. id.
([18]) Id. id.
([19]) Compt. Chim. 1850, 33; Ann. *76*, 264; J. B. 1850, 257.
([20]) Ann. Chim. Phys. [5] *30*, 1883, 252; Compt. rend. 1883, 1663.

La preparazione di questi borati di calcio ben definiti e nella massima parte ben cristallizzati, venne effettuata quasi sempre per doppia decomposizione tra un sale di calcio ed un borato alcalino. Il metodo usato da Van't'Hoff e Meyerhoffer [1] per la preparazione del composto 1-1-6 è invece una reazione tra latte di calce ed acido borico fatta avvenire in presenza del cloruro potassico formatosi per doppia decomposizione tra potassa caustica e cloruro di calcio. Ma in assenza del cloruro alcalino la reazione tra latte di calce e acido borico è difficile: di solito dà origine a precipitati amorfi di composizione che varia di continuo per giorni e giorni, talvolta anche per mesi [2]: da questi composti intermedi amorfi si può poi passare in particolari condizioni a composti ben definiti e ben cristallizzati.

Malgrado questo, io adoprai dapprima miscugli di CaO, H^3BO^3, H^2O, perchè ponendo a reagire piccole quantità quali occorrevano al mio scopo, si poteva sperare che anche per questa via si potesse raggiungere assai rapidamente l'equilibrio, ma principalmente poi per tentare di avere qualche luce sui composti amorfi intermedi sui quali, malgrado le molte analisi che si trovano nella letteratura, si hanno notizie assai incerte e contradittorie.

Il modo di esperienza era il seguente. In palloncini della capacità di 30-40 cm^3 si poneva il miscuglio dei componenti. Si agitava in termostato a 30° coll'apparecchio descritto in una Nota precedente [3] e si estraeva poi la soluzione da analizzare (tenendo sempre il palloncino in termostato) con una pipetta due volte ricurva chiusa da tela fitta. Si aveva il peso della soluzione da analizzare pesando prima la pipetta vuota e poi piena. Analogamente si aveva il peso del resto pesando i palloncini vuoti e pieni. L'analisi si eseguiva titolando direttamente la calce con HCl in presenza di metilorange: si adoperava HCl $n/_1$ o $n/_{10}$ a seconda dei casi. Di solito nella soluzione occorreva titolare con HCl $n/_{10}$: nel Resto con HCl normale. Dopo la titolazione della calce si aggiungeva mannite e fenolftaleina e si titolava l'acido borico con Na OH $n/_2$ o $n/_{10}$ esente da carbonati. Nella preparazione dei miscugli posti a reagire si adoprò calce caustica purissima che si calcinava fortemente a piccole porzioni per cacciare le ultime tracce di CO^2: l'acido borico era stato più volte cristallizzato: l'acqua era prima bollita per cacciare l'anidride carbonica disciolta.

Partendo da miscugli di CaO, H^3BO^3, H^2O si aveva quasi sempre la formazione di composti amorfi e la composizione della soluzione variava lentamente e continuamente come dirò meglio dopo. Questo avveniva anche adoperando calce ed acido borico ben polverizzati ed anche se si evitava il raggrupparsi del precipitato schiacciandolo di tanto in tanto con una bacchetta

(1) Annal. d. Chemie, 1907, 351, pag. 100.

(2) Cfr. Mandelbaum, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 1909 (62), pag. 371.

(3) Rend. Acc. Linci, loc. cit.

di vetro contro le pareti del palloncino, come avveniva anche se si partiva da calce e da soluzioni di acido borico sature a freddo o a caldo o se prima di porre in termostato a 30° si scaldava il miscuglio a diverse temperature.

Il variare della composizione della soluzione, cioè lo spostamento verso la condizione di equilibrio si faceva più lento a mano a mano che si aumentava la quantità relativa dell'acido borico nel miscuglio posto a reagire: quando però questa quantità era tale che si aveva come corpo di fondo finale il triborato in presenza di una soluzione concentratissima in $H^3 BO^3$, allora l'equilibrio si raggiungeva un po' più rapidamente e più rapidamente ancora quando la soluzione era satura anche rispetto ad $H^3 BO^3$, cioè quando si avevano due corpi di fondo: il triborato e l'acido borico.

Se poi invece che CaO, $H^3 BO^3$, H^2O si ponevano a reagire un borato già formato e ben cristallizzato, il metaborato esaidrato (1-1-6), insieme con calce ed acqua o insieme ad acido borico ed acqua, la reazione decorreva con maggior rapidità e si arrivava di solito all'equilibrio dopo alcuni giorni di agitazione in termostato. Anche qui si aveva però un variare continuo della composizione della soluzione che si seguiva analizzandone dei campioni ogni qualche giorno. E anche qui lo spostamento verso l'equilibrio si faceva tanto più lento a mano a mano che si aumentava la quantità relativa dell'acido borico nel miscuglio posto a reagire finchè non si fosse raggiunta una certa quantità, oltrepassata la quale si raggiungeva l'equilibrio assai rapidamente con formazione del triborato come corpo di fondo.

Sia partendo da miscugli di CaO, $H^3 BO^3$, H^2O, sia partendo da miscugli del borato 1-1-6, $H^3 BO^3$, H^2O, la soluzione presentava nei primi giorni un contenuto in CaO assai superiore a quello che si aveva dopochè si era giunti all'equilibrio e si passava per una diminuzione lenta ma continua di CaO nella soluzione fino a un valore molto basso. Anche il contenuto in $B^2 O^3$ andava a mano a mano diminuendo. Ci si accorgeva poi che si era giunti all'equilibrio quando due analisi successive su campioni presi a intervalli di alcuni giorni dimostravano che la soluzione non aveva più variato o aveva variato in modo non apprezzabile. L'analisi del resto che allora si eseguiva era naturalmente da riferirsi agli ultimi valori trovati.

Ora non solo, come ho già detto, si avevano nei primi giorni da quando il miscuglio si era posto a reagire, valori molto alti per il $^0/_0$ in CaO in confronto ai valori finali, ma più precisamente si vedeva che riportando quei valori su uno dei soliti diagrammi triangolari, si veniva a descrivere una linea regolare e continua. Pure non essendo giunti all'equilibrio come era dimostrato dal fatto che poi la composizione della soluzione variava di continuo per molti e molti giorni, volli vedere se l'analisi del Resto non fornisse qualche indizio sulla composizione dei composti amorfi presenti intermediariamente prima dell'equilibrio finale. È vero che nello studio degli equilibri eterogenei la condizione fondamentale è che i dati sperimentali si ri-

feriscano appunto ad una condizione di equilibrio e per quanto riguarda questi precipitati amorfi e la soluzione in presenza di essi, non si è intanto in una condizione di equilibrio stabile. Ma supponiamo, per fare l'ipotesi più semplice, che calce ed acido borico reagiscano a dare un composto amorfo ma di composizione costante (dal quale composto amorfo si originino poi in certe condizioni uno o più precipitati cristallini). Se questa trasformazione in composti cristallini avviene lentamente (e l'esperienza dimostra che avviene con lentezza addirittura estrema, talvolta anzi non avviene in modo apprezzabile nemmeno in lunghissimo tempo), si può sempre pensare che in primo momento essa sia come praticamente non iniziata: che si possano cioè ottenere dalla analisi della soluzione e del Resto dati praticamente uguali a quelli che si avrebbero se tale trasformazione non fosse iniziata. E lo stesso varrebbe — sempre ammesso che la trasformazione avvenisse con estrema lentezza — anche nel caso che si formasse più di un composto. Riuscendo insomma, per così dire, a sorprendere il sistema in questo suo primo stadio, i resultati avrebbero il significato dello studio di un sistema metastabile. Che se poi al momento dell'analisi non fosse avvenuta la combinazione di tutta la calce coll'acido borico, oppure se dal composto o dai composti amorfi si fossero già formati in grande quantità prodotti cristallini; se cioè il sistema si esaminasse in piena trasformazione, i resultati non avrebbero più alcun significato conclusivo: ma in questo caso, a meno di coincidenze casuali presumibilmente difficili a ripetersi, si dovrebbero avere sui diagrammi dei punti disposti irregolarmente e incoerentemente.

Ora ho già detto che analizzando le soluzioni dopo pochi giorni da quando i miscugli si trovavano in termostato, si ottenevano valori tali che riportati nel diagramma triangolare venivano a disporsi lungo una linea ben definita e questo poteva essere un indizio che credetti opportuno non trascurare. Perciò eseguii una serie di esperienze partendo da miscugli di CaO, H^3BO^3, H^2O lasciando in termostato qualche tempo fino ad avere un precipitato amorfo di apparenza — fin dove questo poteva constatarsi — omogenea, e analizzando poi la soluzione ed il Resto. Eseguii un gran numero di esperienze appunto per mettermi nelle condizioni in cui le coincidenze casuali avessero minor probabilità di riprodursi, ed ottenni i resultati della seguente tabella:

TABELLA I.

N. Esperienza	Tempo di reazione in ore	Soluzione			Resto			
		B^2O^3 °/o gr.	Ca O °/o gr.	H^2O °/o gr.	B^2O^3 °/o gr.	Ca O °/o gr.	H^2O °/o gr.	
1	120	0.089	0 2144	99.696	0.1194	6.9730	92.907	
2	130	0.1335	0.2294	99.637	16.669	13.112	70.519	
3	130	0.1402	0.2239	99.636	15.319	18.99	65.691	
4*	48	0.2126	0.3183	99.469	0.2083	1.637	98.16	
5	48	0.2402	0.3184	99.441	0.3246	7.421	92.254	
6	62	0.2439	0.2464	99.509	0.1778	4.3125	95.510	
7	65	0.2573	0.1774	99.565	9.406	6.997	83.596	
8*	45	0.2873	0.3592	99.353	0.2873	0.865	98 85	
9	45	0.3270	0.3894	99.283	1.8063	3.171	95.022	
10	96	0.4215	0.1201	99.458	11.205	11.54	77.255	
11	72	0.6206	0.1189	99.261	14.338	12 373	73.289	
12	65	0.6286	0.1189	99 252	7.208	9.161	83 630	
13	88	0.6887	0.1203	99.191	10.12	10.10	79.78	
14*	44	0.8353	0.1296	99.035	1.555	0.872	97.57	
15	90	0.8994	0.1308	98.970	12.544	16.092	71.364	
16	90	1.438	0.190	98.372	12.006	10.513	77.481	
17	64	1.7814	0.208	98.010	15.565	22.51	61.925	
18	40	1.9274	0.1798	97.893	30.07	9.63	60.30	
19	90	1.942	0.2022	97.856	23.526	7.535	68 939	
20	140	2.002	0.182	97.816	17.25	6.167	76 583	
21	70	2.003	0 2006	97.796	31.512	9.06	[illegible]9.788	
22	42	2.1675	0.2221	97.61	29.09	9.705	61.205	
23	210	2.20[illegible]3	0.2384	97.558	15.048	6.011	78 941	
24	48	2.2298	0.2376	97.533	29 59	9.985	60.425	
25*	48	2.4614	0 2784	97.266	2.7844	0.6905	96.52	
26	40	2.508	0.282	97.21	12.664	18.065	69.271	
27	48	2.7213	0.3063	96 972	13.728	19.057	67.215	
28	120	2 7813	0.3013	96.9174	31.025	8.986	59 989	
29	186	2.852	0.3056	96.843	12.79	9.614	77.595	
30	68	2.9106	0.3152	96.7742	28.324	11.634	60.042	
31	40	2.9555	0.3395	96.705	11.601	14.607	73.792	
32	87	3 128	0.1304	96.7416	25 627	6.7607	67.6123	Triborato
33	69	3 302	0.3810	96.317	11.906	13.95	74.144	
34	67	3.313	0.1433	96.5434	33.053	9.1344	57.8126	»
35	40	3.315	0.1661	96.519	30.508	8.899	60.593	»
36	90	3.3292	0 3865	96.2843	10.873	11.812	77.315	

Segue: Tabella I.

N. Esperienza	Tempo di reazione in ore	Soluzione			Resto			
		B^2O^3 % gr.	Ca O % gr.	H^2O % gr.	B^2O^3 % gr.	Ca O % gr.	H^2O % gr.	
37	64	3.470	0.3778	96.1522	23.04	14.431	62.53	
38	40	3.622	0.4085	95.97	19 75	12.09	67.16	
39	93	3 832	0 4287	95.74	11.104	8.736	80.16	
40	42	3.84	0.1528	96.006	21.472	5 485	73.043	Triborato
41	40	3.9474	0.1660	95.8866	28.62	7.99	63.39	"
42	45	3.9796	0.4419	95.5785	20.91	14.11	64 98	
43*	120	4.1534	0.1376	95.809	6.750	0 5505	92.70	Triborato e acido borico
44	44	4.1793	0.1412	95.6715	21.09	1.397	77.52	"
45	43	4.1793	0.1368	95.6839	21.25	0.089	74.661	Acido borico
46[1]	65	4.180	0.1424	95 678	17.97	0.70	81.33	Triborato e acido borico
47	40	4.185	0.1636	95.652	19.051	3.596	77.353	"
48	64	4.1964	0.1527	95.6509	10.612	1 8525	87.5355	"
49	40	4 217	0.1544	95.6286	—	—	—	
50	40	4.226	0.152	95.622	18.60	1.905	79.495	"
51*	100	4.237	0.1487	95.6138	9.634	1.234	89.134	"
52	70	4 239	0.1583	95 603	28 578	4.2001	67.222	"
53	40	4.287	0 5096	95.203	11.47	13.082	75.448	
54	43	4.279	0.1581	95.563	27.966	4.248	67.786	"
55	40	4 320	0.1598	95.521	23.705	3.858	72.437	"
56	38	4.6375	0.5307	94.8318	13.00	8.5305	78.4695	
57	64	4.678	0.256	95.0601	33.87	0.1451	65.985	Acido borico
58	40	4.743	0.5904	94 6664	12.796	14.496	72.708	
59	40	4 811	0.2741	94 915	27.512	0.1343	72 354	"
60	40	4.869	0.598	94.533	11.143	12.19	76.667	
61	44	4.9555	0.6151	94.4 94	12.20	12.967	74.833	
62	40	5.1443	0.6369	94.2188	13.25	14.19	72.56	
63	20	5.357	0.4054	94.2376	31.308	0.212	68.48	"
64	40	5.6678	0.7135	93.619	9 323	5.3865	85.2905	
65	16	5.927	0.5372	93.536	16.846	1.546	81.608	
66	44	7.2245	0.8425	91.933	30.802	5.4398	63.758	

[1] In questa e nelle altre esperienze in cui si avevano triborato e acido borico come corpi di fondo, la soluzione estratta dal termostato deponeva cristalli di acido borico. Lo stesso avveniva anche se si aveva acido borico solo.

Nelle 6 esperienze contrassegnate di asterisco non si eseguì l'analisi del Resto, ma si pesarono le quantità di CaO , H^3BO^3 , H^2O poste a reagire. Queste quantità sono espresse in $^0/_0$ di CaO , B^2O^3 . H^2O nelle colonne stesse in cui nelle altre esperienze è riportata la composizione del Resto. Le indicazioni dell'ultima colonna si riferiscono ai corpi di fondo quale è dimostrata dal decorso delle linee di coniugazione ricavabili dai dati della tabella. Vedremo nello studio del sistema stabile a 30° la formazione del triborato 1-3. Ora le esperienze della precedente tabella dimostrano che anche partendo da miscugli di CaO , H^3BO^3 , H^2O si può avere come corpo di fondo in un tempo relativamente breve il triborato o il triborato e acido borico. In questi casi i punti esprimenti la composizione della soluzione giacciono su curve stabili. Per questo si è detto in principio che quando la quantità relativa dell'acido borico nel miscuglio posto a reagire oltrepassava un certo valore, l'equilibrio si raggiungeva assai rapidamente.

Per quanto riguarda gli altri resultati della tabella che non portano alcuna indicazione nell'ultima colonna, si ha che i punti esprimenti la composizione della soluzione o giacciono assai regolarmente su una curva sovrastante alle curve di solubilità stabili o sono disposti irregolarmente in una posizione intermedia tra quella e queste. Le linee di coniugazione uscenti dai punti disposti regolarmente sulla curva, tendono più o meno a formare un fascio convergente: le altre sono divergenti ed hanno direzioni qualunque.

Tornerò su questi resultati in una prossima Nota dopo avere esposto quelli che si hanno studiando il sistema stabile a 30°.

Mineralogia. — *Sulla cosiddetta idrodolomite di Marino (Vulcano Laziale).* Nota di FEDERICO MILLOSEVICH, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Vom Rath [1] nel 1866 diede l'analisi di alcuni inclusi dolomitici nel peperino del Vulcano Laziale, che egli chiamò in genere idrodolomiti per analogia con prodotti simili del Vesuvio, pur facendo notare la somiglianza di costituzione chimica di alcuni di essi con le predazziti. Però gli inclusi analizzati dal Vom Rath sono, come risulta dalla descrizione che egli ne dà, dei frammenti di rocce calcareo-dolomitiche più o meno metamorfosate e conglobate nel peperino. Ma nel peperino si trovano anche dei blocchi che hanno la stessa struttura e lo stesso aspetto di quel materiale vesuviano, che Rammelsberg [2] chiamò idromagnocalcite o idrodolomite, cioè aggregati di sfe-

[1] G. vom Rath, *Mineralogisch-geognostische Fragmente aus Italien*. Zeitsch. d. deuts geol. Genelsch., XVIII, 1866 (487-642).

[2] Rammelsberg, *Handwörterbuch des chemischen Theiles der Mineralogie*. dritt. Suppl., 1847, 58; fünftes Suppl., 1853, 137.

roidi bianchi opachi, piuttosto friabili e di apparenza terrosa. Il Museo di Mineralogia della Università di Roma ne possiede parecchi esemplari; alcuni provenienti dalla antica collezione Spada con l'indicazione generica Lazio, altri raccolti dal prof. G. Strüver che sono stati ritrovati nella notissima località di Parco Chigi presso Ariccia e più recentemente anche nel peperino di Marino.

Ho compiuto lo studio del materiale di Marino, per vedere se in realtà corrisponda anche per le proprietà fisiche e chimiche a quello del Vesuvio e soprattutto per dimostrare che anch'esso non è un minerale vero e proprio, ma un aggregato di minerali con particolare e caratteristica struttura.

I blocchi che si estraggono dal peperino di Marino sono anche per la aspetto esterno di tessitura finamente granulare e non terrosa e, benchè friabili, lo sono meno di quelli analoghi del Somma, che sono più distintamente di apparenza terrosa. Giova però notare che con tale apparenza si presentano invece i blocchi del peperino di Parco Chigi e quelli della collezione Spada. I blocchi di Marino risultano di un aggregato di sferette bianche con un tenue rivestimento esterno di color gialliccio. Nella parte superficiale esterna del blocco questa struttura sferoidale è ben distinta, per essersi gli sferoidi liberamente formati gli uni accanto agli altri, mentre nella parte interna i globuli sono strettamente cementati insieme da una sostanza, che del resto è identica a quella che li costituisce, e in tal caso le loro sezioni sono nettamente demarcate dalla pellicola gialliccia che li riveste.

Un accurato esame con la lente mostra che i globuli di questa così detta idrodolomite non hanno una costituzione interna omogenea, poichè si osserva un fine aggregato cristallino bianco vitreo un po' opaco e in mezzo a questo una materia finamente fibrosa e come sericea.

Al microscopio i globuli si mostrano costituiti essenzialmente di calcite e di idromagnesite.

La *calcite* è in granuli cristallini per lo più abbastanza limpidi che mostrano perfettamente le tracce della sfaldatura e talora anche delle lamelle di geminazione. Dove la calcite, che è distribuita in proporzioni alquanto variabili, ma è sempre prevalente, si trova in maggior abbondanza in modo che i cristalli formano delle zone abbastanza omogenee, si manifesta chiara la *Plasterstruktur* propria dei calcari metamorfici.

Accanto alla calcite, a riempire allotriomorficamente gli intervalli fra i cristalli di questo minerale, osservasi l'*idromagnesite* con distinta struttura fibrosa in aggregati radiati. L'estinzione, quasi sempre ondulosa, avviene parallelamente all'allungamento delle fibre: la rifrazione è inferiore a quella della calcite e la doppia rifrazione debole; in sezione sottile i colori di polarizzazione appartengono ai toni grigio-bluastri del 1° ordine.

Oltre a questi due minerali che sono distribuiti in quantità variabile a seconda che si esamini una sezione o l'altra, o anche diverse plaghe della medesima sezione, con prevalenza però sempre della calcite, si notano piccoli granuli di magnetite e fiocchetti di pigmento rossiccio dovuto a idrossido di ferro.

L'analisi chimica di alcuni globuli, accuratamente scelti e liberati della crosticina esterna gialliccia, mi ha dato i seguenti risultati:

CaO	34,87
MgO	18,40
CO_2	41,23
H_2O	5,26
Fe_2O_3	0,21
SiO_2	0,38
	100.35

p. sp. 2,383

La polvere spappolata con acqua conferisce a questa una debole reazione alcalina. È d'uopo notare che i valori soprascritti sono la media di tre determinazioni diverse e che i quantitativi di acqua e di anidride carbonica sono molto differenti da determinazione a determinazione, pur rimanendo presso a poco costante la loro somma. Ciò corrisponde ai risultati dell'esame microscopico, che ha dimostrato come sieno variabili nella massa della cosiddetta idrodolomite le proporzioni relative di calcite e di idromagnesite.

Per intrepretare poi alla stregua dell'esame microscopico i risultati dell'analisi chimica, si riduca questa a 100 previa esclusione di Fe_2O_3 e di SiO_2; si faccia cioè:

CaO	34,95
MgO	18,44
CO_2	41,33
H_2O	5,28
	100,00

Se si ritiene poi che il carbonato anidro sia pura calcite, dei 41,33 % di CO_2 27,46 sono necessarì per saturare completamente la calce. I rimanenti 13,87 %, se si suppone che facciano tutti parte della molecola dell'idromagnesite [supposta questa, come è comunemente ammesso, $4\,MgO\ 3\,CO_2\ 4\,H_2O$ [1]], dovrebbero combinarsi con 16,77 di MgO.

[1] Doelter, *Mineralchemie*, I, 266.

Rimane dunque un piccolo avanzo di Mg O (1,67 %) e d'altra parte l' H_2O è in quantità alquanto inferiore a quella che sarebbe richiesta secondo una tale supposizione. Per conseguenza è da ammettere come molto probabile che il carbonato anidro non sia calcite pura, ma calcite un poco magnesifera.

Come già si è detto la idrodolomite del Lazio è somigliantissima nell'aspetto esterno alla idrodolomite vesuviana di Rammelsberg.

È inoltre noto che Dana [1], espresse il dubbio che questa non fosse una vera specie minerale ma una associazione di calcite e idromagnesite e che ricerche di Leneček [2] accertarono la presenza di calcari con idromagnesite e periclasio fra i blocchi vesuviani, sebbene non sembri che egli abbia esteso le sue osservazioni alla idrodolomite propriamente detta. Anche Zambonini [3] ritiene che la idrodolomite sia una miscela di calcite e idromagnesite. Alcune sezioni sottili d'un campione di idrodolomite del Vesuvio da me osservate mostrano la stessa associazione di minerali degli esemplari di Marino; soltanto la calcite vi appare in individui più piccoli, poco trasparenti, quasi torbidi e l'idromagnesite è più uniformemente diffusa nella massa e in quantità maggiore. Per di più si osservano dei piccoli cristalli a contorno tondeggiante di periclasio, in quantità assai subordinata.

Della idrodolomite del Vesuvio possediamo due analisi, una (I) di von Kobell [4], l'altra (II) di Rammelsberg:

	I	II
Ca O	25.22	26.90
Mg O	24.28	23.23
CO_2	33,10	43,40
H_2O	17,40	6,47
	100.00	100,00
		p. sp. 2,495

Da queste analisi si desume che nella idrodolomite del Vesuvio, come in quella del Vulcano Laziale, sono estremamente variabili le quantità relative di acqua e anidride carbonica, pur rimanendo presso a poco costante la loro somma, mentre il carbonato di calcio vi si trova in quantità minore, lo che conferma i risultati dell'osservazione microscopica.

Per la costituzione mineralogica e chimica le idrodolomiti hanno grandi analogie con le predazziti e pencatiti, che si trovano oltre che nel tipico

(1) Dana, *System of Mineral.*, 6ª ediz., 306.

(2) Leneček O., *Ueber Predazzit und Pencatit.* Tscherm. Min. Petr. Mitth. (2), XII, 1891, 429.

(3) Zambonini F., *Mineralogia vesuviana*, Napoli, 1910, 97.

(4) Journal für prakt. Chemie, 1845, XXXVI, 304.

giacimento di Predazzo, anche fra i blocchi calcarei del Vesuvio e del Vulcano Laziale. Dello studio mineralogico delle prime, nonchè di alcuni blocchi del Vesuvio, si è occupato Leneček, giungendo alla conclusione che si tratta in generale di calcari con periclasio in istato di più o meno progredita e talora anche completa trasformazione in idromagnesite.

Quanto alla loro costituzione chimica riporto nel quadro che segue alcune analisi di blocchi calcarei del Vesuvio e del Lazio, che maggiori analogie presentano con le idrodolomiti.

	Somma [1]	Vesuvio [2]	Vesuvio [3]	Lazio [4] (Cappuccini di Albano)	Lazio [4] (Marino)
CaO	35,45	43,56	36,42	35,08	34,74
MgO	23,68	12,81	15,34	21,40	17,90
CO_2	29,66	36,21	42,34	35,35	47,26
H_2O	10,59	5,23	5,40	7,87	—
Ins.	—	—	0,15	0,30	0,10
	99,38	97 81	99,64	100,00	100,00

Alcuni di questi calcari sono stati considerati come predazziti, tantochè Roth e vom Rath assegnano al calcare del Somma e a quello dei Cappuccini di Albano la formola $2\,CaCO_3 + Mg(OH)_2$ che già antecedentemente Petzholdt [5] aveva calcolato per la predazzite ritenuta come un minerale vero e proprio.

Visto che l'idrodolomite non è una combinazione chimica definita, ma una miscela di almeno due, e che d'altra parte presenta grande analogia mineralogica e chimica con le predazziti e con simili calcari metamorfici, è giusto porre la questione se non sia da impiegarsi il nome di predazziti per tutti questi prodotti. Debbo notare peraltro che il nome predazzite sembra riservato ad una roccia calcarea metamorfizzata per contatto su di una estensione più o meno grande, ma sempre considerevole, e che un tale nome è

[1] Roth J., *Bemerkungen über Verhältnisse von Predazzo.* Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesselsch., III, 1851, 140.

[2] Cossa A., Mem. Accad. Lincei (S. 2), III, 1876.

[3] Casoria E., *Sopra due varietà di calcari magnesiferi del Somma,* Boll. Soc. Nat., Napoli, 1887, I, 45; *Composizione chimica di alcuni calcari magnesiferi del monte Somma,* ibidem, 1887, II. 207.

[4] Vom Rath, loc. cit. (nell'analisi del calcare di Marino, evidentemente, nella quantità di CO^2 deve essere compresa anche H_2O).

[5] Petzholdt. Beiträge zur Geognosie von Tyrol, 1843.

è anche attribuibile ai blocchi calcarei strappati dalle eruzioni alle regioni profonde dei vulcani dove un siffatto metamorfismo plausibilmente si è esercitato, ma non sembra invece applicabile alla idrodolomite, nella quale si deve ritenere che l'azione metamorfica, o almeno l'ultimo processo di questa, sia posteriore all'eruzione.

Come A. Scacchi [1] osserva, e bisogna convenire pienamente con lui, le idrodolomiti sarebbero dei frammenti di calcare dolomitico o di dolomite strappati dalle antiche eruzioni, i quali al contatto con le lave si sono completamente calcinati trasformandosi in ossido di calcio e in ossido di magnesio e che in seguito hanno lentamente ripreso dall'atmosfera acqua e anidride carbonica passando a calcite e a idromagnesite, più rapidamente l'ossido di calcio, più lentamente quello di magnesio, di cui rimangono ancora le tracce con la presenza in talune idrodolomiti del periclasio. La struttura stessa del materiale è una prova che quest'ultima fase di trasformazione ebbe luogo posteriormente ed *in situ.*

Concludendo, poichè conviene pure conservare un nome a questo che, se non è un minerale, è una tipica associazione di minerali, credo opportuno continuare a chiamarlo con la denominazione di idrodolomite, o meglio con quella prima datagli da Rammelsberg di *idromagnocalcite*, la quale ricorda nello stesso tempo i suoi due minerali caratteristici.

Geologia. — *Sulla tettonica della Pampa e delle regioni che la circondano.* Nota I di G. Rovereto, presentata dal Corrisp. Art. Issel.

Le conoscenze che si hanno sulla tettonica della grande pianura argentina, cui estendo il nome di Pampa, e delle catene e degli altipiani che la limitano, sono tuttora molto incomplete, per cui non credo del tutto inutile di riassumere schematicamente nelle unite cartine le osservazioni personali, che a questo proposito sono venuto facendo in tre anni di permanenza in Argentina, e di dar ragione, con la presente Nota, delle indicazioni che tali cartine contengono.

Come è noto sin dai tempi del D'Orbigny, il territorio argentino si è riconosciuto costituito ad ovest da una catena di corrugamento, ossia dalle Ande, e ad est da catene cristalline dette *Sierre pampeane*, fra cui le più note sono quelle di Cordova, del Tandil e della Ventana, che sorgono dalla Pampa o le sovrastano, per cui ciò sempre ha fatto ritenere che la Pampa avesse un basamento cristallino, che col progredire delle conoscenze geolo-

[1] Neues Jahrbuch f. Min., 1888, II, 133.

logiche si considerò rigido; mentre si riconobbe di età terziaria, e avvenuto di contro alla zona rigida il corrugamento delle Ande.

In un viaggio nella provincia di Catamarca ho per la prima volta intravvisto nelle forme della *peripampeana* Sierra di Ancasti le più spiccate caratteristiche di un massiccio spianato da una antica *peneplain*, e quindi isolato, spostato e inclinato, come è attualmente, da un sistema di faglie perimetrali. È difatti una *sierra* spiccatamente asimmetrica, a lungo declive verso l'est, ripidissima verso l'ovest, quindi con la linea di fastigio tutta spostata verso ponente ed unita come l'orlo di un gradino; e tutto ciò, benchè sia composta da un complesso isoclinale di micascisti e di altre rocce cristalline, pendenti di circa 45° e immerse verso oriente. Tali faglie sono relativamente recenti, perchè determinanti un sistema idrografico longitudinale, che solo ebbe a subire alcune alterazioni durante il quaternario, per opera di corsi conseguenti esterni, i quali operarono catture fra le quali è tipica quella di Singuil.

Risalendo il Rio del Valle, che è appunto decapitato dalla cattura di Singuil, e che è più o meno corrispondente al labbro della faglia di cui è muro la Sierra di Ancasti, si riconosce che anche il tetto della stessa faglia si inclina ed è spostato nella medesima maniera, dando luogo ad altre identiche condizioni morfologiche, e quindi ad un altro gran massiccio isolato e smosso, che costituisce la Sierra di Ambato.

Però sui residui della grande *peneplain* di questa *Sierra*, ridotta ad un estesissimo versante inclinato, solcato profondamente dai corsi susseguenti, spicca, quasi al perfetto ovest di Catamarca, un insieme montuoso (il C. Machado, di quasi quattromila metri di altitudine) a forme alpine, ossia con creste accidentate e pendìi ripidissimi; per cui viene spontanea l'idea che esso costituisca un ammasso del corrugamento andino, che una gran falda di ricoprimento avrebbe fatto viaggiare verso l'est e posato sul massiccio cristallino rigido, dove tuttora esiste sotto l'aspetto di un lembo di ricoprimento.

Ciò si riconosce assai meglio, più verso il nord, in corrispondenza della Sierra dell'Aconquija, che con la sua mole enorme, a forme alpine, staccate dalle Ande, eppur culminante a 4700 m., è stata sino ad ora tettonicamente indecifrabile: ebbene, essa si trova sull'allineamento delle Sierre a fratture di Ambato e di Ancasti e posata sulla continuazione verso settentrione del massiccio radicato di queste, portata colà da una piega frontale, forse della stessa falda di ricoprimento, che ha trasportato il C. Machado, e che, essendo involta in una fascia di terreni cretacei, i quali rimasero a formare la base delle rocce cristalline di cui risulta la sopraelevazione della Sierra, dànno origine ad una caratteristica finestra ad ovest di essa, in corrispondenza della Valle di Santa Maria.

La Sierra di Ambato sovrasta, col suo pendìo occidentale, alla *pampa* del Bañado Grande, che per me ha tutto l'aspetto di corrispondere ad una zona

di sprofondamento circolare: e questo asserisco perchè ebbi occasione di riconoscere, dal risultato di perforazioni, altri due casi di tali *pampe* di sprofondamento intercluse fra rilievi montuosi, l'una a Perico, nella provincia di Jujuy, e l'altra a Dean Funes, nella Sierra di Cordova. Una faglia re-

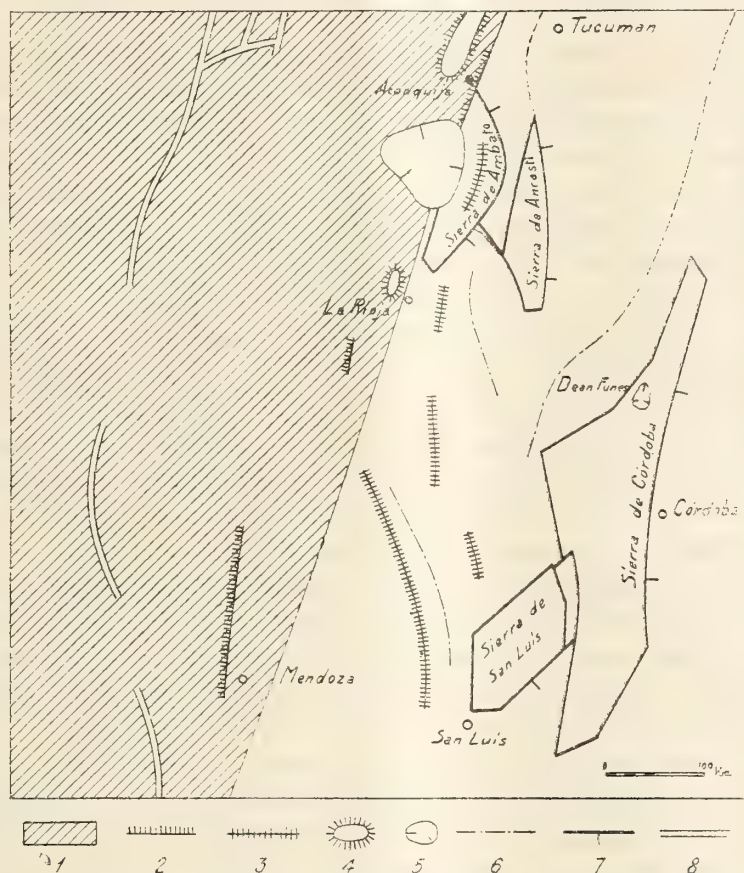



Fig. 1ª. — 1. Regione andina di piegamento terziario con elementi di pieghe premesozoiche. — 2. Cerniere riconosciute delle pieghe di coricamento. — 3. Supposti lembi isolati di coricamento sulla zona rigida. — 4. Finestre. — 5. Zone di sprofondamento. — 6. Sinclinali neogenici e quaternari. — 7. Foglie perimetrali. — 8. Assi del vulcanismo andino.

cente, di cui si osserva tuttora intatto il piano di scorrimento sotto forma di ripa, si è riprodotta in corrispondenza del perimetro di questa specie di *graben* del Bañado, nei dintorni di Aimogosta, località infestata da terremoti. Vedasi la cartina della figura 1ª.

A sud della Sierra di Ambato la cartina tettonica segna un allineamento di lembi di ricoprimento, che corrispondono a bassi rilievi, i quali esistono in mezzo alla *pampa* interchiusa fra le estreme pendici delle Sierre Andine

e della Sierra di Cordova. Per rendere conto di questo, dirò come io abbia avuto occasione di verificare che le più esterne *sierre* della provincia di La Rioja, cui stanno di fronte parte di tali supposti lembi di ricoprimento, non ostante il loro aspetto di antichissimi frammenti di un massiccio cristallino, rappresentano diverse falde di ricoprimento, fra le quali la superiore è quella della Sierra del Velasco, il cui ammasso cristallino è posato sul cretaceo, il che si può verificare, ad esempio, nella valle di Sanagasta, a poca distanza dalla stessa città di La Rioja, dove da una finestra affiorano, da sotto il cristallino, il carbonifero e il cretaceo. Ebbene: la cerniera frontale di questa falda superiore si trova in mezzo alla *pampa*, ad est di La Rioja, ridotta ad un lembo che costituisce la Sierra Brava, che è il più settentrionale dei lembi di ricoprimento infrapampeani indicati nella cartina.

Sino ad ora non ho avuto occasione di studiare le Sierre esterne, o, come altrimenti dicesi, la Precordigliera della provincia di San Juan, che succede verso mezzogiorno a quella di La Rioja; e quindi per un lungo tratto non posso indicare con certezza quale sia il limite orientale del corrugamento andino, nè sin dove giungano le falde di ricoprimento. Però nella susseguente Precordigliera della provincia di Mendoza, durante una mia gita al Cerro Cal, presso la stazione di La Huillera, ho avuto occasione di riconoscere una splendida cerniera frontale d'una falda di ricoprimento, visibile per spaccato naturale, e costituita da strati siluriani e devoniani posati sul retico, fatto tettonico notato anche nella carta di Keidel e Stappenbeck, i quali, inoltre, hanno riconosciuto che un rovesciamento si continua verso il nord, lungo la Precordigliera, sino quasi a metà distanza fra Mendoza e San Juan.

Più a sud, nella stessa provincia di Mendoza e nel territorio del Neuquen, si è riconosciuto per varî tratti, da Burckhardt e da altri, che il passaggio dalla zona piegata andina a quella rigida della Pampa avviene per mezzo di un ampio sinclinale, il quale credo comprenda pure le zone vulcaniche di San Rafael, del Payén, del Tromen, del Cullon Curà, poichè ho verificato tale collegamento nella zona vulcanica periandina situata a sud del Limay e sull'allineamento delle precedenti. Quivi pure alle falde del Cerro della Tristeza, presso il lago Nahuél Huapí, si riconosce che esiste una piega coricata della serie secondaria, su cui posa con tutta verosimiglianza il massiccio cristallino della parte mediana delle Ande.

Ritornando verso il nord, osserviamo di contro alle zone di ricoprimento di La Rioja e di Mendoza le *Sierre* peripampeane di San Luis e di Cordova, le quali ripetono le condizioni morfologiche e tettoniche delle Sierre di Ambato e di Ancasti; ossia esse debbono essere limitate da grandi faglie parallele al loro andamento isoclinale, che si conserva pendente verso est, benchè più inclinato, e sono situate in modo scalare, con il versante più ripido situato ad ovest di ciascuna di esse.

Ciò che rimane ancora da determinarsi definitivamente è questo: se anche secondo il margine che limita la Pampa, tanto lungo la Sierra di Cordova quanto lungo quella di Ancasti, esista uno sprofondamento, oppure il fianco di un sinclinale, poichè le perforazioni che sino ad oggi si son fatte sono tutte situate lontano dalla Sierra, e non hanno mai incontrato il cristallino.

Quello che solo ho potuto riconoscere dalle numerose perforazioni a me note, fra le quali parecchie oltrepassano i 500 m. ed una fra poco raggiungerà, a San Cristobal, i 1300 m., si è che la Pampa situata di contro alla Sierra di Cordova è costituita, al disotto della serie prevalentemente *loessica* del pampeano (quaternario), dell'araucano (pliocene) e degli strati marini dell'entreriano (miocene), da una enorme accumulazione di sedimenti cretacei, sicuramente, per la maggior parte, di origine terrestre, sedimenti che sorpassano con tutta probabilità la potenza di 1000 m., e che si trovano al disotto dell'attuale livello del mare, indicando con ciò un grande abbassamento della regione, di certo in perfetto contrasto con il sollevamento andino. Ora io non so se attribuire questa condizione di cose ad uno sprofondamento verticale di un massiccio, staccatosi da un lato della sierra di Cordova e dall'altro dal massiccio uruguayano e sul quale il cretaceo deve posare, oppure ad un semplice geosinclinale.

Le perforazioni hanno però indicato che si ha in profondità, nel mezzo della Pampa, un *sinclinorium* postcretaceo e premiocenico, il quale porta ad affiorare il cretaceo sui confini della Pampa stessa, ma che, per la sua poca accentuazione, non può spiegare un tanto ingente movimento dall'alto al basso; il suo asse principale, che è indicato nella cartina della figura 2ª, non concorda nel suo andamento con quello delle *sierre* andine e preandine, e solo nel suo tratto più meridionale concorda con il massiccio uruguayano ed entra nella zona dell'estuario del Plata, la quale, come da ciò si riconosce, fu zona di depressione sin dal più antico terziario.

Le perforazioni inoltre mi riservavano un'altra curiosa scoperta tettonica, ossia quella di un sinclinale postmiocenico: difatti sul cretaceo avvenne una ingressione marina, probabilmente favorita dal preesistente sinclinale postcretaceo, che occupò tutta la Pampa, compreso, credo, il Chaco, e che si spinse sino ai piedi delle *sierre* delle provincie di Salta e di Jujuy, producendosi così un estesissimo mare interno, nel quale si depositò una serie di sedimenti, che nel loro massimo spessore raggiungono i 170 metri di altezza: a loro volta questi sedimenti sono piegati in un amplissimo geosinclinale, il cui andamento concorda in modo perfetto, da un lato con la zona di affioramento del miocene stesso, che si trova sulla sinistra del rio Paranà, dall'altro con la sierra di Cordova. Questo sinclinale è certamente postpliocenico e probabilmente quaternario superiore, perchè opera sulla plastica attuale del terreno come un importantissimo agente tettonico; infatti si trovano nella sua zona mediana l'estuario del Plata, il gran lago di Mar Chiquita,

le troncature dei fiumi scendenti dalla sierra di Cordova, gli *estéros* del Saladillo e forse del Pilcomayo, la deviazione del letto del Bermejo. Da ciò il logico supposto che le depressioni chiuse, convertite in estesissime regioni

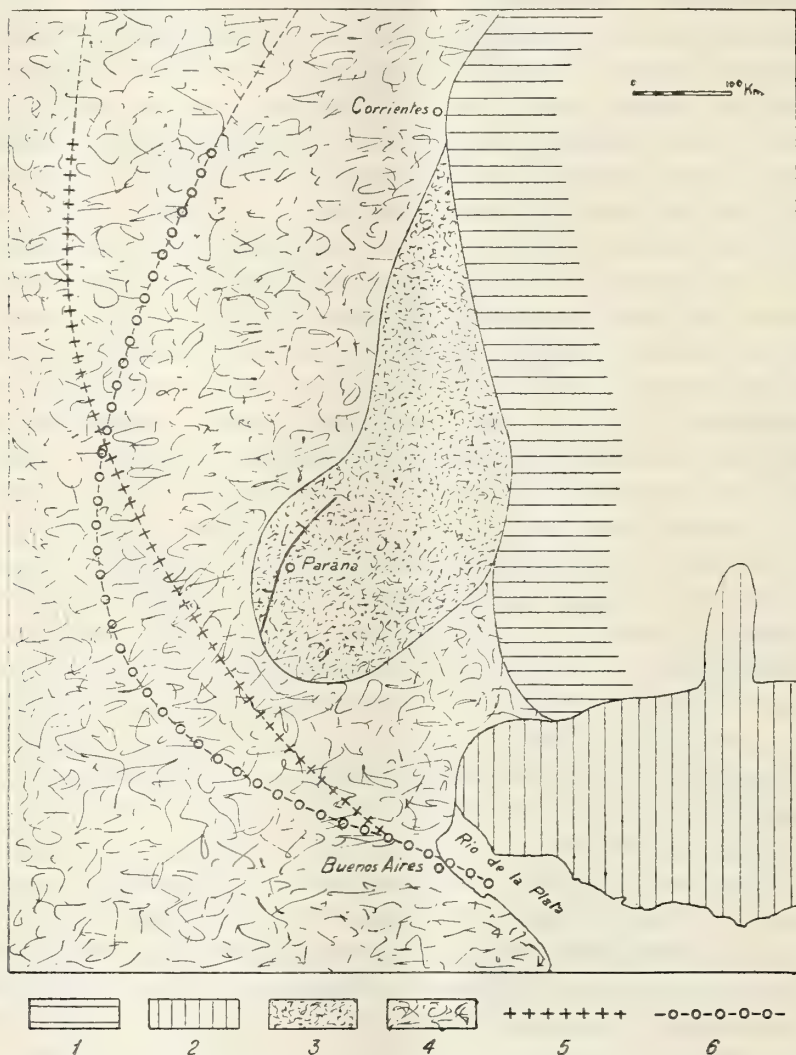



Fig. 2ª. — 1. Zona di affioramento del cretaceo continentale. — 2. Massiccio cristallino dell'Uraguay, solo in parte affiorante. — 3. Zona di affioramento del miocene (entreriano) marino. — 4. Pampa loessica. — 5. Sinclinale premiocenico (eocenico?) profondo. — 6. Sinclinale postmiocenico (quaternario?) superficiale e profondo.

saline, e comprese fra le sierre di San Juan, di La Rioja, di Catamarca, di Cordova e di San Luis, nonchè fra minori elementi orografici, sieno anche esse dovute a pieghe sinclinali, manifestatesi sul finire dal pampeano, e che hanno potuto conservarsi per le ininterrotte condizioni locali di clima desertico o quasi.

Patologia vegetale. — *Sopra una nuova specie di Endothia, E. pseudoradicalis*. Nota di L. PETRI, presentata dal Socio GIUSEPPE CUBONI.

Nell'estate dell'anno scorso (1912), a Torcigliano di Pescaglia (Lucca), alla base di alcuni polloni di castagno, dell'età di 5 o 6 anni, originatisi dalla ceppaia di un albero che fu abbattuto per tentare di salvarlo dal *mal dell' inchiostro*, trovai numerose fruttificazioni di una *Endothia* che, in attesa di uno studio accurato, ritenni provvisoriamente per una forma di *E. radicalis*, avendo constatato parecchie altre volte la presenza di questa specie sui fusti dei castagni ammalati. I caratteristici stromi di color arancione si erano sviluppati in corrispondenza di estese zone di necrosi alla base dei polloni, che in gran parte erano già disseccati nella porzione superiore dei rametti.

Le sezioni trasverse eseguite nei punti di sviluppo del fungo mostravano che la corteccia e l'alburno non si presentavano morti su tutta la superficie del taglio, ma uno o più settori di questi tessuti erano ancora viventi, separati dalle porzioni imbrunite da uno strato di sughero. L'infezione diminuiva verso l'alto, e a 50 o 60 cm. dalla base dei polloni non si trovava traccia di alterazione nè nella corteccia nè nel cilindro legnoso.

Qualsiasi attacco di *Coryneum* era da escludersi, giacchè il disseccamento dei rametti non si presentava coi caratteri particolari che derivano da una infezione di questo fungo, ma avveniva gradatamente dall'apice, come una conseguenza dell'alterazione progressiva della base del fusto. Nei tessuti necrosati di questa non ho trovato che un sol tipo di micelio e due sorta di fruttificazioni riferibili all'*Endothia* (picnidi e periteci). Le radici che si erano formate dalla vecchia ceppaia, in corrispondenza dei polloni, presentavano qua e là delle macchie nere del caratteristico marciume; completamente disfatte e ricoperte dalle rizomorfe dell'*Armillaria mellea* erano le vecchie radici.

Anche tutto il colletto della ceppaia era in preda al marciume. Non vi è dubbio che in casi simili a questo i tessuti viventi dei polloni subiscano una dannosa influenza dai processi di necrosi dei tessuti vicini e dai prodotti di secrezione e di autolisi dei microrganismi che vi si sviluppano, a meno che questi polloni non si rendino completamente indipendenti dal vecchio ceppo con la formazione di nuove radici che si originano direttamente dalla zona cambiale neoformata, ciò che effettivamente avviene qualche volta, ed

è anzi a un tale fatto che si deve in gran parte la maggior resistenza del bosco ceduo contro la *malattia dell'inchiostro* ([1]).

I resultati delle ricerche eseguite per stabilire se e in quale misura l'attacco dell'*Endothia* al piede dei polloni sia stato determinato dal marciume delle radici e del colletto, e quale parte eventualmente in quest'ultimo processo possa avere l'*Endothia* stessa, saranno riferiti in altra Nota, nella presente mi occupo solo della posizione sistematica della nuova forma trovata.

Dopo che i fitopatologi americani hanno dimostrato che la grave malattia a cui oggi è dovuta la progressiva distruzione del castagno nell'America settentrionale, è causata da un'*Endothia* (*E. parasitica* (Murr.) Anderson) a cui da alcuni (Shear) è stata attribuita un'origine europea, lo studio morfologico e sistematico delle diverse forme di *Endothia* nostrali acquista un particolare interesse non limitato esclusivamente al campo della pura sistematica.

* * *

I principali caratteri diagnostici della nuova specie di *Endothia* sono i seguenti:

Stroma picnidifero o ascoforo ([2]) di forma rotonda o leggermente allungata, di un color giallo non così nettamente arancione come nell'*E. parasitica*, pur presentando il pigmento le stesse reazioni in ambedue le specie ([3]).

Dimensioni dello stroma oscillanti fra 0,5-1 mm. di altezza per 1-1,5 mm. del maggior diametro trasversale. Picnidi costituiti da camere irregolari, meandriformi; sporofori di 12-16 μ di lunghezza, picnospore ialine, di 3-3,8 $\times$ 2,5 μ.

Periteci disposti in un solo strato, più raramente in due strati, di 300-380 μ di diametro, provvisti di una parete leggermente fuliginea, più bruna nella sezione prossima al collo, costituita da un plectenchima che acquista una struttura quasi fibrosa verso lo strato proligero col quale insensibilmente

([1]) Cfr. le mie Note precedenti, in questi Rendiconti (vol. XXI, pag. 867; vol. XXII, pag. 468).

([2]) Lo stroma picnidifero e lo stroma ascoforo rappresentano spesso nel genere *Endothia*, come in altre sferiacee affini, diplostromatiche, due stadî di uno stesso corpo stromatico. I picnidi sono formati costantemente nell'ectostroma (che è sempre un vero stroma con zona d'accrescimento basale), mentre i periteci si differenziano sempre nell'endostroma (che nell'*Endothia* è uno *pseudostroma* nel senso dato da Traverso a questa parola). Può avvenire che l'endostroma resti a lungo sterile o anche indefinitamente, come non è raro il caso che nell'ectostroma non vi sia ancora accenno alla formazione di picnidi mentre già si differenziano i periteci. Non è possibile quindi stabilire una distinzione netta fra stromi picnidiferi e stromi ascofori. (Cfr. anche il lavoro di Ruhland W., *Untersuch. zu einer Morphologie der stromabildenden Sphaeriales auf entwickelungsgeschichtlicher Grundlage*, Hedwigia, XXXIX, 1900, pag. 1).

([3]) Cfr. per queste reazioni la mia prima Nota in questi Rendiconti Vol. XXI, pag. 778-79.

si continua. Spessore della parete 30-36 μ. Colli dei periteci neri, lunghi 0,2-0,7 mm. Ostioli non prominenti.

Aschi lunghi 32-36 μ e larghi 6-8 μ.

Ascospore ovali, o ellittiche, unisettate, alquanto ristrette al setto, disposte irregolarmente nell'asco o, più raramente, in una sola serie. Dimensioni: 6-8 $\times$ 3-3,7 μ, più frequentemente: 6,5 $\times$ 3,2.

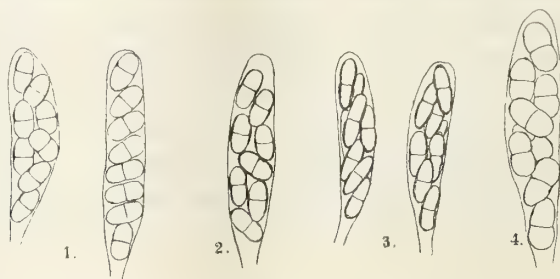
Ricerche comparative eseguite sopra *E. radicalis* De Not., *E. parasitica* (Murr.) And., *E. virginiana* And., hanno dimostrato che la lunghezza del collo, la sporgenza più o meno pronunziata dell'ostiolo, le dimensioni dei periteci, lo sviluppo delle camere picnidiche rappresentano dei caratteri molto variabili anche in una stessa forma sviluppatasi sopra uno stesso substrato. Ostioli sporgenti di mm. 0,3-0,5 sono constatabili nell'*E. parasitica* che è descritta come specie avente ostioli appena prominenti, nell'*E. radicalis* questo stesso carattere è variabilissimo. Sopra la porzione basale, (epigea) di una radice di castagno ho trovato periteci con ostioli spiniformi, rostellati, sporgenti 1 mm. e più [1], mentre sulla stessa radice a pochi millimetri di distanza altri periteci avevano ostioli non prominenti. I rimanenti caratteri erano identici. Alla prominenza dell'ostiolo contribuisce il graduale disfacimento dell' ectostroma, cosicchè in molti casi una porzione del collo rimasta allo scoperto determina l'apparente lunghezza dell'ostiolo.

Un altro carattere che non è da prendersi in considerazione come un sicuro dato diagnostico è l'aspetto della superficie esterna degli ostioli. Un ulteriore accrescimento delle ife, che intorno alla parete dell'ostiolo e del collo del peritecio costituiscono un residuo del plectenchima originario in cui questi organi si sono differenziati, può dare origine a un rivestimento giallo, tomentoso intorno all'ostiolo. La disposizione dei periteci in uno o più piani rappresenta un buon carattere diagnostico, ma entro certi limiti esso è in rapporto diretto con le condizioni di nutrizione del micelio costituente l' endostroma.

[1] Questo carattere coincide con la descrizione che Fries fa della *Endothia radicalis* (Schw.) e con l'aspetto di alcuni esemplari di *Endothia radicalis* De Notaris raccolti in Italia (var. *rostellata*) Allo stato attuale delle nostre cognizioni sulle specie di questo genere io non credo che per ora possa darsi una soverchia importanza alla prominenza maggiore o minore dell'ostiolo, a meno che un simile carattere non si presenti con costanza e insieme ad altri relativi alle spore. Il fatto che Earle (*Muhl.*, 1901) ha trovato in Porto Rico una forma di *Endothia* ad ostioli spiniformi (*E. longirostris*) fa ritenere a Clinton (*Phytopat.*, II, n. 6, 1912) che la sporgenza maggiore o minore degli ostioli rappresenti un carattere di adattamento all'ambiente, in relazione alla protezione delle ascospore dal freddo. Mentre le *Endothia* delle regioni settentrionali avrebbero uno sviluppo massimo dello stroma con una sporgenza minima degli ostioli, quelle del sud avrebbero ostioli lunghi e stroma molto ridotto. I fatti per ora constatati fanno però ammettere che in una stessa forma può trattarsi anche di un carattere che è in diretta dipendenza di una più o meno rpofonda corrosione dell'ectostroma, indipendentemente da una diversità di struttura prodottasi sotto l'influenza del clima.

Così in alcuni esemplari di *Endothia radicalis* De Not. a corpo stromatico molto sviluppato ho trovato i periteci disposti in tre piani diversi, mentre comunemente questa specie possiede periteci monostichi o, più raramente subdistichi. E negli stromi molto piccoli di *E. parasitica* si trovano, per quanto eccezionalmente, pochi periteci disposti sopra un sol piano.

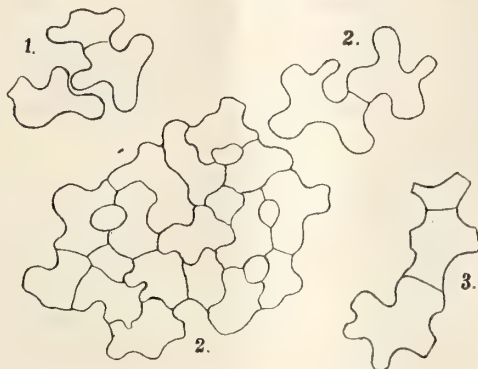
Relativamente a questi caratteri instabili la nuova specie di *Endothia* presenta delle grandi affinità con la *E. virginiana* And. e con l'*E. radicalis* De Not. Negli esemplari che per ora ho esaminato, la nuova *Endothia* non presenta mai ostioli prominenti, ha stromi molto piccoli e periteci pochissimo numerosi (4-6) in ciascuno stroma. Il piccolo diametro dei periteci, oltre ai suddetti caratteri, avvicina questa specie più all'*E. virginiana* che alla *E. radicalis* De Not.

Dall'*E. parasitica* differisce, come queste due ultime specie, per la disposizione prevalente dei periteci in un sol piano, per il minor diametro di questi e per le dimensioni minori dello stroma. Simili rapporti sistematici desunti da caratteri che possono variare a seconda delle condizioni di nutrizione e di sviluppo del fungo non hanno che un valore molto relativo. È solo per mezzo della forma e delle dimensioni delle ascospore, insieme alla struttura della parete del peritecio che è possibile definire con più sicurezza il valore sistematico della nuova *Endothia*. La figura qui unita mostra la forma e i rapporti di dimensione delle ascospore nelle quattro specie poste a confronto.

1. Aschi di *E. pseudoradicalis*. — 2. Asco di *E. virginiana*. — 3. Aschi di *E. radicalis* De Not. (ascospore nelle quali il rapporto fra i due diametri) è = 1:3 — 1:4). — 4. Asco di *E. parasitica* $\left(\frac{650}{1}\right)$.

Il rapporto fra diametro trasverso e longitudinale delle ascospore nelle quattro specie suddette è rispettivamente il seguente: 1 : 1,9 — 1 : 2,5; 1 : 2 — 1 : 2,7; 1 : 2,6 — 1 : 3 (eccezionalmente 1 : 4); 1 : 1,9 — 1 : 2,1 [1].

[1] I valori di misure eseguite su spore delle quattro specie suddette sono i seguenti:
E. pseudoradicalis = 6 × 3; 6 × 3,5; 7 × 3; 7,5 × 3,2; 7,5 × 3,8; 8 × 3,7.
E. Virginiana = 6 × 2,4; 6 × 3; 7 × 3; 7,5 × 3,2; 8 × 3,2.
E. radicalis = 6 × 2,8: 7 × 2,5; 7,3 × 3; 7,5 × 2,7; 8 × 2,8; 9 × 3,5; 12 × 3 (eccezionale).
E. parasitica = 7,5 × 4; 9 × 4,2; 10 × 5; 12 × 5,8.

Le differenze che a questo riguardo esistono fra *E. pseudoradicalis*, *E. virginiana* e *E. parasitica* non sono troppo notevoli, sono soprattutto le dimensioni maggiori delle ascospore di quest' ultima specie che costituiscono una differenza importante fra questa e le altre due. Al contrario il valore del rapporto dei due diametri nelle ascospore dell'*E. radicalis* costituisce un carattere ben distinto che separa questa specie nettamente dalle altre, avvicinandola alla *E. radicalis* descritta da Ellis e Everhart (¹), nella quale le ascospore sono decisamente cilindriche, molto allungate e strette (²).

L'*E. pseudoradicalis* ha dunque la più grande affinità con la *E. virginiana*, dalla quale però si distingue per i caratteri della parete del peritecio, che si avvicinano piuttosto a quelli presentati dall'*E. parasitica*.

1. Articoli isolati delle ife corticali della parete di un peritecio di *E. parasitica*. — 2. Idem di *E. pseudoradicalis*. — 3. Idem di *E. radicalis* De Not. (Ob. apocr. Zeiss. CC, oc. 4).

Mentre nell'*E. virginiana* la parete del peritecio è simile a quella dell'*E. radicalis* per quanto riguarda il precoce imbrunirsi della membrana delle ife, nell'*E. pseudoradicalis* questo imbrunimento non avviene che nella regione dove prende origine il collo, precisamente come nella *E. parasitica*.

Inoltre, nella *E. pseudoradicalis* il rapporto fra spessore della parete e larghezza del peritecio è uguale a 1 : 10 e anche a 1 : 9,5 mentre nella *E. virginiana* questo rapporto è uguale a 1 : 12 e anche 1 : 15 (³). In quest' ultima specie lo strato interno della parete non ha struttura fibrosa come nell'*E. pseudoradicalis*.

La forma ed il modo di unione delle ife esterne, corticali, della parete, non offrono caratteri differenziali bene apprezzabili nelle quattro specie esaminate. Queste ife sono costituite da articoli brevi, molto larghi, di forma irregolarissima, a contorni lobati condiliformi. La figura qui unita

(¹) N. A. Fungi, n. 1906.

(²) Le ascospore misurano μ 8,2 $\times$ 1,9.

(³) Questo rapporto in *E. parasitica* è uguale a 1 : 11 in media e nell'*E. radicalis* De Not. 1 : 15 — 1 : 16.

mostra alcuni di questi articoli e il loro reciproco modo di unione nella parete del peritecio di *E. pseudoradicalis*, *E. parasitica* e *E. radicalis* De Not. Le due specie americane non presentano con quella nuova differenze apprezzabili per ciò che riguarda la forma e le dimensioni di queste ife. Nell'*E. radicalis* De Not. gli articoli sono leggermente più grossi a contorni meno lobati, ma il modo di unione è identico a quello che si trova nelle altre tre specie.

Per quanto la *E. radicalis* De Not. sia una specie assai polimorfa, non è possibile includere fra i limiti di variazione dei suoi caratteri quelli presentati dalla nuova specie nè quelli della *E. virginiana*. Queste due specie sono nettamente separate dall'*E. radicalis* per la forma più largamente ovale delle loro ascospore e l'*E. pseudoradicalis* se ne distacca ancora più per il colore e la struttura della parete del peritecio. Per questi caratteri si avvicina alquanto all'*E. parasitica*, dalla quale però è ben distinta per la minore dimensione delle spore e per il minimo sviluppo degli stromi, per quanto quest'ultimo carattere essendo soggetto a infinite variazioni per condizioni trofiche, non abbia che un valore relativo.

Fra gli *exsiccata* degli erbarii italiani che ho esaminato non ho trovato che forme di *E. radicalis* De Not. a ostioli più o meno prominenti, ma sempre con ascospore nelle quali il rapporto fra i due diametri aveva i valori limiti già menzionati per questa specie. Ciò non esclude assolutamente che altre volte la *E. pseudoradicalis* sia stata raccolta in Italia e considerata come *E. radicalis* o *E. gyrosa* secondo quei micologi che prima delle recenti ricerche consideravano questi due nomi come sinonimi.

Il nome di *E. gyrosa*, che secondo le ricerche di Anderson, Shear, Farlow, si sarebbe dovuto abbandonare perchè probabilmente si riferisce a un fungo che non è nemmeno un'*Endothia*, è stato recentemente adoperato da Clinton ([1]), che crede di poter riguardare l'*E. virginiana* e l'*E. radicalis* De Not. come rappresentanti di *E. gyrosa* (Schw.) Fr., e quale varietà di questa stessa specie considera l'*E. parasitica* (*E. gyrosa* var. *parasitica* (Murr.) Clinton). L'*E. radicalis* tipica descritta da Schweinitz non esiste in Europa. Queste conclusioni sono solo in parte accettabili. Se è presumibile che la *Sphaeria gyrosa* di Schweinitz sia veramente un'*Endothia* e che questa specie sia rappresentata da quelle forme che presentano caratteri simili a quelli della *E. virginiana* e *E. pseudoradicalis* ([2]), non è completamente giustificato includere fra queste, come un sinonimo *E. radicalis* descritta da De Notaris, la quale, per la tendenza che hanno le sue ascospore a prendere la forma stretta e allungata, si avvicina alquanto alla specie tipica descritta da Schweinitz.

([1]) Clinton G. P., *Chestnut Blight fungus and its allies*, Phytopatol., vol. II n. 6, anno 1912.

([2]) Questa specie, più che l'*E. virginiana*, presenta dei caratteri che si potrebbero interpretare come più vicini a quelli attribuiti all'*E. gyrosa*.

Parassitologia. — *Nuove osservazioni sul « Toxoplasma cuniculi »*. Nota di A. SPLENDORE, presentata dal Socio B. GRASSI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

MEMORIE
DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

AZZI G. *L'Evoluzione del rilievo nel bacino del Rio della Vecchia* (*Romagna*). Pres. dal Socio DALLA VEDOVA.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Socio PIROTTA legge una Commemorazione del Socio straniero prof. EDOARDO STRASBURGER.

Questa Commemorazione sarà pubblicata nel fascicolo prossimo.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH presenta le pubblicazioni giunte in dono segnalando quelle dei Soci DE STEFANI, LORIA G., PASCAL e DARBOUX; e fa menzione delle opere seguenti: *Descrizione delle piante dell'isola di Formosa* fasc. 2°, del sig. HAYATA; *Il polo nord e la terra di Bradley*, di E. SWIFT BALCH; *Descrizione di una macchinetta elettromagnetica di A. Pacinotti*, pubblicazione curata dall'Associazione elettrotecnica italiana.

Lo stesso SEGRETARIO richiama l'attenzione della Classe su di una raccolta, riccamente legata, della *Rivista di Astronomia*, dono del Corrisp. V. CERULLI, presidente della Società astronomica italiana e direttore dell'Osservatorio astronomico di Collurania presso Teramo, da lui munificamente creato.

Il Presidente BLASERNA, a nome del Presidente dell'Accademia delle scienze di Torino on. BOSELLI, fa omaggio del 1° volume, contenente le Me-

morie di varî matematici italiani e stranieri, pubblicato in onore di Lagrange nell'occasione del centenario della morte del sommo scienziato. La pubblicazione è fatta per cura dell'Accademia delle scienze di Torino, d'accordo colla direzione degli *Annali di Matematica.*

Il Socio Volterra offre un opuscolo avente per titolo: *Notice sur Henri Poincaré.* del sig. Lebon, e ne discorre.

E. M.

MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

PERSONALE ACCADEMICO

PRESENTAZIONI DI LIBRI

(*) Questa Commemorazione sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

RENDICONTI — Maggio 1913.

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 4 maggio 1913.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Segue in terza pagina.

(*) Questa Nota sarà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

E. **Mancini** *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 18 maggio 1913.* **N. 10.**

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 18 maggio 1913.

Volume XXII.° — Fascicolo 10°

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite ne Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archiv dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agl autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

// RENDICONTI
DELLE SEDUTE
DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 18 maggio 1913.
F. D'Ovidio Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Geologia — *La zona serpentinosa della Liguria occidentale.* Nota II del Socio Carlo De Stefani.

Età della zona serpentinosa.

Possiamo dunque concludere che nella regione esaminata a ponente della Polcevera i calcari triassici formano non già un anticlinale unico, bensì una serie di cupole anticlinali e di ellissoidi distinte, interrotte negli strati esteriori prima della sovrapposizione delle rocce più recenti; ellissoidi aventi direzione meridiana salvo lievi spostamenti prodotti dai moti più recenti dei terreni circostanti.

La medesima disposizione ad anticlinale si ripete nelle rocce tutte che sovrastano al Trias. Queste rocce continuano dal lato occidentale a quello orientale e costituiscono una sola formazione ed appartengono ad una medesima età.

Quest'ultimo concetto erà già stato quello del Pareto e di quelli che avevano attribuito quei terreni all'Eocene. Issel e Mazzuoli, come già dissi, avevamo ritenuto i terreni ad occidente diversi da quelli ad oriente e più antichi del trias; poi altri ritenne prevalentemente secondarî i primi, eocenici i secondi. Il Baldacci da ultimo ritiene pure quei terreni tutti d'una medesima età ma tutti li ritiene secondarî.

Occorre tornare all'opinione del Pareto rimessa ora a giorno per quanto riguarda l'unicità dei terreni da Termier e Boussac e da me pure anticamente seguita. Invero nei dintorni di Voltaggio si osserva la sovrapposizione stra-

tigrafica regolare dei terreni ora ricordati ad altri che già appartengono all'Eocene.

Sul Lemme, poco a monte di Voltaggio, tra la Ferriera vecchia e Casa Ruzzo essi schisti e Serpentine si sovrappongono ad una evidente cupola di arenaria punto metamorfosata quale nell'Appennino appartiene all'Eocene medio ([1]), ed alla sorgente solfurea popolare di Voltaggio sulla sinistra del Morsone parimente circondano e ricoprono calcari screziati forse con piccole nummuliti che ordinariamente si attribuiscono alla parte inferiore dell'Eocene medio ([2]).

Non può sfuggire la conclusione che cotali terreni appartengano all'Eocene superiore e siano perfettamente equivalenti a tutte le altre zone schistose e di rocce verdi che nell'Appennino oramai per quasi unanime consenso, il Sacco eccettuato, sono attribuite all'Eocene superiore.

Un qualche dubbio a questa attribuzione potrebbe essere e fu accampato per via del rovesciamento, finora non ammesso, degli strati calcarei ad *Helminthoidea* sulla sinistra della Polcevera. Questi secondo le Nummuliti trovate nei dintorni di Firenze già appartengono all'Eocene superiore. In mezzo e sotto, lungo l'Alta Scrivia, come altrove in Toscana, sono altre ar-

([1]) Recentemente il Pantanelli (*Sulla estensione dell'Oligocene nell'Appennino settentrionale,* Atti Soc. Naturalisti, Modena vol XIII, 1912), tenendo una strada opposta a quella del Lotti e del Sacco i quali attribuiscono all'Eocene arenarie e marne dell'Appennino antiche e recenti, ritiene sieno Mioceniche non solo le marne arenacee subappennine, ma anche le arenarie dell'Appennino Emiliano, che egli chiama arenarie centrali. Le ritiene inoltre sovrapposte alle argille scagliose che egli conserva nell'Eocene. È possibile che alcuni degli strati ad *Orbitoides* indicati dal Pantanelli si trovino entro arenarie mioceniche litologicamente identiche a quelle che egli chiama centrali; ma queste ultime, anche nell'Emilia, certo sono stratigraficamente sottostanti alle argille scagliose della zona serpentinosu ed appartengono all'Eocene medio, como lo mostrano anche i fossili trovativi nell'Appennino Fiorentino ed Umbro. Esse bensì sovrastano ad argille scagliose rosse senza Serpentine, le quali sono, è vero, attribuite alla Creta nelle Carte dell'Ufficio geologico confinanti con l'Emilia, ma contengono invece in abbondanza ed ovunque calcari Nummolitici appartenenti alla parte inferiore dell'Eocene medio. Nemmeno è esatto che nelle argille scagliose della zona serpentinosa non si sieno trovati fossili macroscopici proprio in posto. Se ne trovarono bensì, specialmente appartenenti a pesci, ed altri vertebrati. L'inesatto comprendimento di questi fossili che alcuni ritennero cretacei, donde i dobbî relativi, dipende da ciò che si vogliono parogonare tutti i nostri terreni eocenici con quelli classici dell'Europa settentrionale e d'altrove, anche d'Italia: ma questi appartengono a regioni più o meno littorali; mentre le nostre argille scagliose dell'Eocene superiore appartengono ad un tipo di mare profondissimo che non ha termini di paragone altrove, o li ha scarsissimi e mal noti, e principalmente fra terreni cretacei. Del resto è noto ormai che tra le faune cretacee e quelle eoceniche, anche fra quelle littorali più note, vi hanno termini gradualissimi di passaggio. Stratigrafia e paleontologia, checchè si dica, distinguono benissimo nell'Appennino i terreni eocenici da quelli miocenici.

([2]) È singolare l'analogia col calcare a piccole Nummuliti di Soveria in Corsica.

gille schistose con Pietra forte già attribuite all'Eocene medio, donde, da S. Olcese provenne un fossile che fece molto confondere perchè il Pareto lo attribuì ad un Ammonite, mentre probabilmente si trattava di una di quelle Idromeduse (*Lorenzinia*) o secondo il Simonelli Oloturie [1] che da simili terreni provengono. Ora quei calcari da Genova lungo la Polcevera e la Scrivia inclinano, talora arditamente, verso est, cioè sopra gli schisti argillosi delle zone fin qui descritte, non sotto come parrebbe dovesse essere. Ma che si tratti di un rovesciamento della gamba occidentale d'un anticlinale lo prova il fatto che procedendo verso oriente, verso la Trebbia ed il rimanente Appennino, anche nei colli ad est di Genova, quei calcari si raddrizzano e formano veri e proprî anticlinali lunghi e regolari la cui gamba orientale regolare sottostà di nuovo regolarmente alle zone schistoso-serpentinose della Liguria e del Piacentino. Non ammettendo il rovesciamento del lato occidentale converrebbe ammettere quello del lato orientale, ciò che sarebbe in contrasto con la situazione stratigrafica dei calcari ad *Helminthoidea* in tutto il rimanente Appennino.

Questi calcari ad *Helminthoidea* mancano ad occidente della Polcevera alla base della medesima zona serpentinosa, o per lo meno appaiono forse più ad occidente più o meno alterati; ma ciò non stupirà alcun geologo il quale abbia veduto come, nelle regioni assai turbate, intere serie di terreni manchino anche a brevi distanze.

Vero è che procedendo da Genova verso Levante, verso S. Fruttuoso il rovesciamento dei calcari presto scomparisce ed essi pendono regolarmente ad ovest; così pure procedendo dal mare verso settentrione il rovesciamento diminuisce e talora scomparisce.

A valle di Ronco sulla Scrivia notansi strati verticali e talora pendenze sotto agli schisti. Si direbbe dunque che questi siensi depositati regolarmente sopra i terreni d'età precedente e che, per la assai diversa plasticità delle rocce, il lembo occidentale dell'anticlinale dei calcari ad *Helminthoidea* vi si è rovesciato sopra.

Non sto a fare ipotesi sullo stato nel quale potevano trovarsi i calcari triassici prima che gli schisti eocenici li coprissero. Una simile e sì costante discordanza fra Trias medio ed Eocene superiore comune a tutta la riviera fra Genova e Savona non si verifica più ad oriente nell'Appennino e ad occidente nelle Alpi Marittime, ed attesta forse una emersione od una intensissima abrasione nel tempo eocenico immediatamente precedente le eruzioni delle Peridotiti.

Pure le ellissoidi di Trias medio, se già non formate prima, hanno probabilmente risentito i movimenti delle rocce eoceniche, a giudicare dal loro regolare allineamento coerente a queste, dalle locali compenetrazioni fra

[1] V. Simonelli, *Intorno alcune singolari paleoicniti del Flysch appenninico* (Mem. Acc. Sc. Bologna 1905).

Eocene e Trias, e dagli spostamenti in senso orizzontale che pure hanno subìto.

Ciò che fece dubitare della contemporaneità degli strati schistosi ad est delle ellissoidi predette e delle rocce verdi ad ovest fu principalmente la grande massa di queste fra Genova e Savona maggiore che in qualsiasi altra parte dell'Appennino. Probabilmente fu colà uno di quei principali centri di eruzione che io altrove cercai stabilire (1). Senza cercar d'indagare il meccanismo degli spostamenti avvenuti durante e principalmenle dopo l'Eocene, pure è forza ammettere che l'esistenza di una massa così compatta e tenace come quella delle rocce verdi fra Genova e Savona deve aver avuto una azione predominante nella distribuzione di quegli spostamenti e nella stessa disposizione delle ellissoidi triassiche che quasi ne segnano il termine.

È un fatto che pur secondo le recenti osservazioni litologiche di Rovereto, Franchi, Martelli e mie le rocce verdi Saxoniti, Lherzoliti, Serpentine, Gabbri, Diabasi ad occidente delle ellissoidi triassiche hanno la stessa natura di quelle ad oriente. Ad est come ad ovest le Diabasi specialmente nelle parti più profonde sono spesso alterate con tendenza a diventare Dioriti, o Anfiboliti anche variolitiche, o con elementi abbondantemente trasformati in Cloriti. Quasi speciali alla regione ovest sono le Ovarditi o scisti anfibolici o Anfiboliti a Glaucofane, e le Epidositi che specialmente trovansi nella parte inferiore della serie e che hanno analogie solo in certi banchi eocenici circostanti al Granito dell'Elba ed in certe rocce eoceniche di Boccheggiano in Toscana, però mancanti di Glaucofane, lasciando fuori per ora le identiche rocce a Glaucofane del Capo Corso. D'accordo con Rosenbusch, Becker, Washington ed altri credo che quelle Anfiboliti a Glaucofane sieno in molta parte tufi di rocce Diabasiche metamorfosati.

Ma deve trattarsi di metamorfismi locali, i quali si manifestano pure nelle rocce sedimentarie eoceniche le quali accompagnano la zona serpentinosa occidentale. Invero a Granara, nelle valli del Gorsexio, della Stura, del Lemmo, dell'Erro, del Letimbro, del Masone, ed altrove, trovansi sovente alternanti nelle rocce verdi banchi e lenti calcarei e schistosi non affatto diversi dagli alberesi e dai calcari schistosi e dagli schisti delle zone Appenniniche orientali. Pur lasciando certi schisti quarzosi, talora carboniosi, micacei, immediatamente sovrastanti in certi punti al Trias medio della regione Savonese, e forse anche quelli della Costa di S. Alberto a nord di Sestri Ponente, che potrebbero da taluno attribuirsi al Trias superiore, altrove, certo, prevale la così detta zona dei Calceschicti e degli schisti quarzosi che forma estese masse sottostanti alla grande zona delle Pietre verdi, però ancora con qualche intercalazione di queste. Quei cosi detti Calceschisti e gli Schisti e Filladi ferruginose, quantunque di aspetto non molto

(1) C. De Stefani, *Le rocce eruttive dell'Eocene superiore nell'Appennino*. Bollettino della Società geologica italiana, vol. VIII, 1889, pagg. 249 e segg.

antico, contengono elementi micacei e talora altri componenti microcristallini. Il Martelli studiò esemplari di presso Campomorone da me recati, contenenti oltre filoni di quarzo, filoni e vene di minerali cristallini non comuni nelle zone eoceniche orientali: altri ne conobbe il Rovereto. Il Martelli fece giustamente osservare che si tratta probabilmente dell'intervento di materiali portati di fuori, da regioni alcaline, per mezzo di agenti mineralizzatori, od acque minerali delle quali sono ancora sorgenti all'Acquasanta, a Voltaggio, ad Acqui e altrove, o gas. Secondo me simili metamorfismi e mineralizzazioni, forse anche concomitanti od immediatamente susseguenti alle eruzioni delle Lherzoliti nelle quali il Martelli notò insieme all'Olivina, Eustatite e Diopside, attestano la immediata adiacenza nel suolo sottostante di rocce cristalline antiche granitiche, quali infatti si vedono a giorno nelle immediate adiacenze di Savona e sulla Bormida.

Sono dunque i metamorfismi che hanno dato a gran parte delle rocce sedimentarie eoceniche e ad una parte delle coetanee rocce eruttive l'aspetto attuale, alquanto diverso da quello delle consimili rocce orientali. Del resto metamorfismi affini per cause e per modi talora diversi hanno avuto luogo in tante altre regioni dell'Eocene superiore, nella Montagna Reggiana, a Boccheggiano, a Talamonaccio, in vari luoghi attorno ai Graniti di M. Capanne all'Elba.

Ma i metamorfismi non si limitarono alla regione Ligure occidentale; sebbene in grado minore li troviamo ancora nella regione schistosa ad oriente delle ellissoidi triassiche, dove furon noti anche al Mayer, non solo nei calceschisti eocenici che ivi pure, con poca estensione, costituiscono la base della formazione; ma negli schisti calcarei, e nelle filladi macchiate più alte, e negli strati più arenacei assumenti spesso microliti micacei più frequenti che non più oltre ad oriente e più che nella zona corrispondente della Provincia di Porto Maurizio, però come in varie delle medesime rocce adiacenti ai graniti all'Elba.

Per dare un'idea di alcune località più o meno estese, oltre quelle che via via indicai, accennerò che p. es. presso Voltaggio sul Carbonasca e sul Lemmo gli schisti argillosi diventano molto quarzosi, lucidi, cloritici o minutamente micacei, bianco-lucenti o verdi, in strati sottilissimi e fittamente ripiegati, sicchè si piglierebbero per schisti antichi se non fossero evidentemente alternati e rinchiusi negli altri. Anche all'Incoronata sono bruno-verdastri; lucenti e micacei sono a Feghino e Murta. Molto micacei e con frequenti vene di Quarzo li dice l'Issel presso Teglia nella valle superiore della Busalletta, e calceschisti con elementi cristallini trova presso le Baracche a ponente della strada provinciale della Bocchetta. Presso Isoverde, lungo il Rio Recreusi e presso la strada della Bocchetta trovansi gessi metamorfici per reazioni superficiali di acque e di sorgenti con solfuro idrico, gessi che altri, non io, potrebbero credere proprî di terreno antico.

Alle Baracche presso il passo della Bocchetta in mezzo ai calceschisti che accompagnano gli altri schisti della regione orientale già pendenti ad est il Franchi indica Diabasi con glaucofane, ritrovamento che sarebbe da confermare. I Gabbri, salvo la generale alterazione della zona di Varazze, le Diabasi quando sono inalterate, le Serpentine, le Saxoniti e Lherzoliti della zona eruttiva occidentale hanno costituzione litologica identica alla zona eruttiva eocenica dell'Appennino Ligure orientale: ciò risulta comparando gli studî di Issel, Mazzuoli, Mattirolo, Rovereto, Martelli, ecc.

La zona delle rocce verdi occidentale finisce quasi nettamente sul Letimbro e sulla Bormida. Quivi sul suo confine nei dintorni di Palazzo Doria, sul Rio di Montenotte, sull'Erro, la detta zona si riduce spesso a minori proporzioni e si osservano intercalazioni anche sottilissime di Serpentina, Lherzolite e Gabbri, di calcari compatti come alberesi ma ceroidi per metamorfismo, di schisti arenacei o argillosi rossi, verdi e bigi, di calcari minutamente screziati probabilmente nummulitici, di altri strati sedimentari inalterati, e di veri tufi o brecciole serpentinoso-diabasiche con vene di calcite, di Quarzo, d'Epidoto, le quali sono una esatta ripetizione di quanto si verifica in tutto il rimanente Appennino, alternanti con sottili letti di Anfibolite. Esse attestano quelle rocce eruttive avere avuto pur esse una origine prettamente vulcanica ed esogena, non già una provenienza come suol dirsi plutonica, interna, filoniforme, o a laccolite, senza comparsa esteriore.

In mezzo a quelle alternanze che si trovano nelle masse più alte e presso al limite occidentale della massa serpentinosa trovansi intercalati gli strati di Diaspro già notati dal Rovereto sul Rio di Montenotte, da me visti anche intorno a Palazzo Doria, studiati dal Parona. Questi dubitò che fossero Permiani, e Permiane perciò furono ritenute le rocce circostanti. Che non lo siano lo mostra la loro sovrapposizione al Trias. Infatti, in seguito, furono considerate come secondarie.

Ma anche quei Diaspri come le rocce nelle quali alternano, come altri dell'Appennino già ben noti, appartengono all'Eocene superiore. Il Secondario è rappresentato da rocce ben diverse, esattamente rispondenti fra loro, poco oltre più ad occidente nelle Alpi Marittime, e più ad oriente nell'Appennino Ligure e Toscano; onde non si può ritenere che la serie comprensiva del secondario e dell'Eocene sia rappresentata dalla zona delle rocce verdi della Liguria occidentale.

Al di sopra della zona serpentinoso-schistosa descritta nella Liguria occidentale trovansi terreni non più antichi dell'Oligocene medio. Sono rappresentati da conglomerati della roccia eocenica sottostante, quindi bene spesso serpentinosi. Sono accumuli di ghiaie marine fossiliferi e le loro traccie sono assai più estese che non appaia in qualsiasi delle carte geologiche note, anche in quella accuratissima del Rovereto, del Savonese [1].

[1] G. Rovereto, *La zona di ricoprimento del Savonese* (Boll. Soc. geologica italiana, vol. XXVIII, 1909).

In questi conglomerati, perfino a Portofino, trovansi già Anfiboliti a Glaucofane e residui di questo minerale, come notò anche il Chelussi ([1]), attestando ciò che le rocce precedenti erano già emerse ed i metamorfismi avvenuti.

Conclusioni varie.

Tracce di carreggiamenti cioè di trasporto dell'intera zona serpentinosa da lontane regioni non ve ne sono. La zona è nell'insieme talmente regolare che ben mostra di essersi formata in posto come le altre simili dell'Eocene superiore, anche fossilifero, dell'Appennino.

Termier e Boussac, in alcune Note ([2]) finora pubblicate sostengono l'esistenza di carreggiamenti nel massiccio cristallino Savonese già riconosciuto dal Pareto, rimesso a giorno da me ed illustrato poi dal Rovereto.

Essi ([3]) partirono dal ricoprimento per parte delle antiche rocce del Savonese supposto appunto dal Rovereto (loc. cit.), ricoprimento del quale dissi altrove non convenire. Senza dilungarmi per ora su questo argomento osserverò che la zona serpentinosa fra il Letimbro, il Rio di Montenotte ed il Rio Piantavigna copre da una parte la zona triassica e granitica del Rio Piantavigna, e dall'altra, con grande discordanza, la zona granito-gneissica cloritizzata detta Protogino dal Rovereto, del Letimbro: la sovrapposizione stratigrafica si vede ad ambedue le parti. Le due masse granito-gneissiche del Sansobbia da una parte, del Letimbro e della Bormida dall'altra sono indipendenti: mostrai varî anni sono che queste rocce sono la ripetizione dei graniti cloritici di S. Fiorenzo e del Golo in Corsica ([4]) attribuiti ad età prepaleozoica ed appellati dal Nentien. e da altri francesi come dal Rovereto, Protogino. Le due masse accennano a continuare non sopra la zona serpentinosa o sopra le altre circonvicine, come intende il Rovereto; ma piuttosto, nella parte settentrionale, sotto a queste.

I conglomerati di granito che io notai a Celle, e altrove sul Riobasco, e verso nord-ovest sul Sansobbia non si ripetono sul Letimbro e sulla Bormida, e sono vere puddinghe grossolane, ghiaiose, in banchi d'origine superficiale, nè a me pare si possa loro attribuire una origine per sbriciolamento e compressioni interne. Il trias di Corona, del Naso di Gatto e di M. Greppino sta nella sua debita posizione stratigrafica. Le rocce granito-gneissiche del

([1]) I. Chelussi, *Nuove ricerche in roccie terziarie di sedimento* (Boll. soc. geologica italiana, XXXI, 1912), pag. 15.

([2]) *Sur les mylonites de la région de Savone* (C. R. I., 152, pag. 1550), 1911. *Sur le caractère éxotique du complexe de gneiss et de granite que l'on a appelé le massif cristallin ligure et sur la séparation de l'Apennin et des Alpes* (ibidem., pag. 1642).

([3]) P. Termier et J. Boussac, *Le massif cristallin ligure* (B. S. G. de France, 1912 IV série, I. XII).

([4]) C. De Stefani, *Terreni cristallini e paleozici della Corsica* (Rend. Acc. Lincei, 4 dicembre 1892).

Letimbro sono bensì sovrapposte a quelle paleozoiche, ma ritengo si tratti di un semplice, normale rovesciamento di rocce aventi radice non lontana a Ponente: quelle gneissiche sulla Bormida, che io ritengo antiche, non permo-carbonifere come Termier e Boussac e altri, separate dal granito dai conglomerati oligocenici di Sella, hanno direzioni differenti.

Poichè i graniti cloritici e gli *gneiss* lungo il Letimbro scendono uniformemente verso ovest per effetto del rovesciamento, gli spaccati geologi del Rovereto e di Termier e Boussac, condotti paralleli agli strati, anzichè normali come dovrebbero essere, non danno idea esatta della stratigrafia e possono far credere a carreggiamenti che in realtà non esistono. Per tali ragioni è da ritenere che quella massa del Letimbro sia in posto come l'altra del Sansobbia ritenuta in posto dallo stesso Rovereto. La disposizione di quelle due masse a banchi o strati regolarissimi e stratigraficamente concordanti col Carbonifero sottostante è incontestabile.

Non posso inoltre convenire con Termier e Boussac che i microgneiss del littorale di Savona formino tutt' una continuazione ed un ricoprimento coi graniti e coi *gneiss* cloritici dell' interno, aventi anche tutt' altra disposizione stratigrafica ed età più antica.

In conclusione l' ipotesi di un carreggiamento o scorrimento, quando questo s' intenda in senso troppo più lato di un locale rovesciamento, non regge all'analisi stratigrafica e le due isole granito-gneissiche del Savonese hanno tutta l'aria di avere radice *in situ.* I conglomerati oligocenici coprono le serpentine e sono posteriori perciò non solo a queste, ma anche al rovesciamento della massa granitica del Letimbro sul Carbonifero: e di ciò convengo con Termier e Boussac.

Le osservazioni da me esposte hanno pure una certa importanza geografica, perchè, differentemente da quanto tuttora si ritiene, mostrano che la regione fra il colle dell'Altare e la Polcevera ha la medesima struttura geologica del rimanente Appennino, mentre assai diversifica dalla regione situata più ad occidente, dove qualche lembo di roccia verde eocenica si trova solamente presso il confine. Quindi risalta sempre più l'opportunità di mantenere al colle dell'Altare il confine tra Alpi ed Appennino. Si aggiunga che l'andamento tettonico degli strati, salvo qualche deviazione nelle piccole ellissoidi cristalline antiche del Savonese, è quello medesimo dell' Appennino settentrionale, cioè non è affatto concordante con l'andamento geografico da ovest ad est che la catena ha nella sua estremità settentrionale in Liguria; anzi è normale a questa, come già illustrai altrove [1]. Infatti dal Letimbro e dalla Bormida fino alla Polcevera ed alla Scrivia nella grande zona descritta di rocce verdi, oltre la piega anticlinale avente per nucleo le ellissoidi trias-

[1] C. De Stefani, *Le pieghe dell'Appennino fra Genova e Firenze. Contributo allo studio sull'origine delle montagne.* (Cosmos di G. Cora, Serie II, vol. IX, Torino 1892).

siche descritte, dirette da sud a nord, se ne manifestano almeno altre due parallele, aventi per nucleo gli schisti calcarei eocenici più o meno metamorfici sottostanti alla massa serpentinosa, e sono quelle dirette l'una lungo il Gorsexio e la Stura, da Voltri a Rossiglione, già indicata da Rovereto, l'altra dall'alto Sansobbia a Sassello. Bensì lungo il littorale tra Genova e Savona si incurvano altre pieghe minori dirette circa da ovest ad est, attestanti che quel littorale può avere una origine tettonica e che esso non è troppo diverse dalla forma che i movimenti onogenetici primitivi gli avrebbero impartito. Nello stesso modo, sebbene l'Appennino sia costituito, come dissi, da pieghe dirette da nord o da nord-ovest a sud o sud-est, pure lungo la periferia verso la valle del Po si incurvano pieghe secondarie, ch'io non ancora indicai nelle note fin qui pubblicate, le quali secondano quella periferia e combinano con la direzione geografica della Catena.

*
* *

Le osservazioni fatte hanno pure un'importanza tecnica. Quando per la nuova ferrovia da Genova alla valle del Po, si fosse accettato il progetto della *Società Italiana*, detto di Genova-Gavi-Novi, od altri simili con la grande galleria di Genova a Valle Scrivia portata assai ad occidente, sotto la roccia verde da M. Lecco, conveniva tener presente l'andamento dei banchi rocciosi pendenti colà in varî sensi ma vicini alla verticale. Io sostenni preferibile un progetto alquanto più orientale di quello del Municipio di Genova detto di Genova-Rigoroso-Tortona, per mantenere la linea il più possibilmente nei calcari ad *Helminthoidea* che sono la roccia meno peggio e che internamente andando verso settentrione deve tendere a raddrizzarsi. Non era di mia competenza il presentare un progetto tecnico.

Furono fatte obiezioni dalla Commissione Adamoli, dal Figari, dal Sacco, dal Taramelli, specialmente circa l'imbocco sud della Galleria. Osservo che all'imbocco di Staglieno progettato dal Municipio la galleria s'incurva a ponente entrando quasi subito nello schisto, per dirigersi poi in linea retta a Rigoroso. Ora pur tenendo fermo l'imbocco di Staglieno, e conducendo la galleria in linea retta fino circa alla Scrivia essa si mantiene nei calcari; incurvandola allora a ponente si eviterebbero anche i sottopassaggi sia alla Polcevera secondo il progetto Municipale, sia alla Scrivia, sottopassaggi del resto che per l'impermeabilità delle rocce schistose ritengo, fino a sperimento definitivo, poco pericolosi. Nè la linea verrebbe in tal modo allungata rimanendo al più l'obiezione della maggiore lunghezza di alcuni pozzi. Debbo perciò mantenere il mio concetto.

Prima di terminare mi occorre ricordare che rocce serpentinose probabilmente dell'età di queste Liguri, prescindendo da altre più antiche, insieme a diaspri, calceschisti, filladi, calcari cavernosi, si trovano nelle Alpi Cozie. Sostenendo che queste rocce appartengono al secondario l'ing. Franchi mi

faceva osservare che « la mia struttura geologica del Sempione, contraria-
« mente ai risultati di quasi tutti i geologi è semplicissima; perciò dovetti
« ritenere antichissime delle zone di scisti cristallini da tutti affermati secon-
« darii, in tutto il giro delle Alpi occidentali. Io (Franchi) sarò l'ultimo
« a stupirmi delle aprioristiche affermazioni del De Stefani. Però non dubito
« che quando studiasse di proposito la questione il De Stefani non manche-
« rebbe di riconoscere l'indiscutibile valore degli argomenti che non lasciano
« dubbio sull'età secondaria di quella formazione cristallina delle Alpi Occi-
« dentali e del Sempione. Ed allora il De Stefani rifacendo il cammino dagli
« altri seguìto, modificherà, ne son sicuro, le sue idee, veramente troppo
« sempliciste » ([1]).

Io non ho confuso nè confondo le questioni diverse; nè cado nel *circolo vizioso* di ammettere carreggiamenti da lontano perchè attribuisca tale o tale altra età ad una roccia che affermisi carreggiata, e poi di affermare che questa roccia abbia tale o tale altra età perchè carreggiata. Le rocce del Sempione le ritenni antiche ed in posto. In passato ritenni che « i diaspri, le « ftaniti, i galestri e le arenarie più o meno metamorfiche » di Levone e Rivara non lungi da Torino attribuiti prima al paleozoico ed ora al secondario fossero eoocenici. Il Peruzzi, in una seduta della società toscana di Scienze Naturali, nel 1881 aveva mostrato sezioni dei diaspri della Viana contenenti radiolarie ([2]) che a me ed al Pantanelli erano sembrate eoceniche e nel 1883 io manifestavo la sopra detta opinione in una adunanza della Società geologica italiana a Bologna ([3]), nella quale, a proposito dei diaspri di Rivara, il Mazzuoli annunciava che pur l'Issel era della medesima idea. Nel 1884 aggiungevo che pure « sarebbero eoceniche dell'eocene superiore.... le serpentine rinchiuse nelle rocce sopraindicate... nelle Alpi Graje (e Cozie) » ([4]). Non ho cambiato opinione di poi; anzi, da tempo ritengo che all'Eocene superiore possano attribuirsi anche varî calcari cavernosi e vari calceschisti dell'alta valle della Dora Riparia, mentre son lieto delle varie scoperte di fossili triassici, giuresi e cretacei fatte in quelle regioni, per le quali dovrà essere redatta una carta geologica particolareggiata come quella di ogni regione fossilifera. Pure Haug ed altri attribuirono varî di quei terreni all'Eocene. Credo che essi sieno un prolungamento alpino delle zone dell'Eocene medio e superiore che si estendono sul mare fra Albenga e Ventimiglia, accompagnate da svariati terreni secondari distinti da esse che il Franchi ed altri vanno deter-

([1]) S. Franchi, *L'età e la struttura della sinclinale piemontese.* (Boll. R. Com. geol. d'Italia, vol. XLII, 1911, pag. 173, nota 1).

([2]) G. Peruzzi, *I diaspri di Viano.* (Proc. verbali della Soc. tosc. di sc. naturali, 8 maggio 1881, pag. 246).

([3]) Boll. d. Soc. geol. italiana, vol. II, 1883, pag. 12.

([4]) C. De Stefani, *Sulle serpentine italiane,* 1884, (Atti dell'Istituto Veneto) pagg. 16, 17, 18.

minando, e ritengo in conclusione sieno rocce metamorfosate un poco a somiglianza di quelle eoceniche della Montagna Reggiana, ma rocce da non confondere con quelle del Sempione, nè con zone di altre rocce verdi più antiche. Terreni che da assai tempo, dal 1892 (*Terreni cristallini della Corsica*), cioè prima del Haug ([1]) ritenni « identici in tutto e per tutto, litologicamente e per posizione stratigrafica », a questi della Liguria occidentale sono quelli del Capo Corso e di quasi tutta la regione orientale della Corsica.

È da notare che le dette rocce verdi a glaucofane della Corsica, e così quelle probabilmente più antiche dell'isola del Giglio, stanno come quelle della Liguria occidentale in mezzo ad una regione granitica e sotto azione di acque alcaline provenienti dalla medesima.

Chimica. — *L'Elio nei minerali di Glucinio.* Nota II del Corrisp. A. Piutti ([2]).

In una Nota precedente, che porta lo stesso titolo ([3]) e nella quale esposi i risultati ottenuti ricercando l'elio in trentotto campioni di minerali radioinattivi del glucinio, ho fatta l'osservazione che mentre i berilli ($Be^3\,Al^2\,Si^6\,O^{18}$) ed i crisoberilli ($Be\,Al^2\,O^4$), esaminati, contenevano elio in quantità variabile, l'unico campione di fenacite ($Be^2\,Si\,O^4$) preso in esame non ne conteneva affatto, ciò che permetteva di escludere la derivazione dell'elio dai suoi componenti.

Mi riservavo però di confermare questa conclusione con altri campioni di fenaciti appartenenti a località diverse da quella esaminata di Piracicaba (Minas Geraes, Brasile), ed avendomi potuto procurare tali minerali, aggiungo ora, che ricercandosi in un grammo di ognuno l'elio coll'apparecchio di cui mi servo ([4]), e che permette riconoscere agevolmente la D^3 nei gas svolti da $^1/_{20}$ di mgr. di cleveite, non sono riuscito a scorgerne la benchè minima traccia.

I campioni sperimentati furono i seguenti:

		d	
1. Kragerö, Norvegia	(Krautz)	2,995	
2. Takowaja, Urali	(Millosevich)	3,080	(con crisoberilli)
3. » »	(Krautz)	3,009	»
4. Miask, Urali	»	2,978	
5. Specimen Park, Maniton Colorado	»	2,986	
6. M. Antero, Chaffee Cty . .	»	3,016.	

([1]) E. Haug, *Études sur la tectonique des Alpes Suisses* (B. S. G. F. (3) XXIV, pag. 552), 1896.

([2]) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico della R. Università di Napoli.

([3]) Ved. Rend., vol. XXII, serie 5ª, 1° sem., fasc. 3° (2 febbraio 1913).

([4]) Memorie R. Acc. Lincei, serie 5ª, vol. VII, pag. 465.

Tutte queste fenaciti, come quelle di Piracicaba, sono perfettamente radioinattive e merita perciò considerazione il fatto che campioni di questo silicato del glucinio, appartenenti a giacimenti tanto lontani l'uno dall'altro, non contengano alcuna traccia d'elio, che invece si trova quasi sempre nei berilli e nei crisoberilli, con cui spesso la fenacite stessa è associata.

Matematica. — *Sulle equazioni integrali.* Nota di GIULIO ANDREOLI, presentata dal Corrispondente R. MARCOLONGO

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Meccanica. — *Sul moto di un punto attratto da più centri fissi.* Nota del dott. ing. G. ARMELLINI, presentata dal Corrispondente E. ALMANSI.

Sia Q un punto mobile (la cui massa prenderemo per semplicità come unitaria) attratto con legge Newtoniana da più centri fissi $P_1\, P_2 \ldots P_n$.

Chiamando con $a_i\, b_i\, c_i$ le coordinate di P_i riferite ad un sistema cartesiano di assi fissi, e con $x\, y\, z$ quelle di Q avremo le equazioni:

$$(1) \qquad \begin{cases} \dfrac{d^2x}{dt^2} + \sum_{i=1}^{i=n} K_i \dfrac{x - a_i}{r_i^3} = 0 \\ \dfrac{d^2y}{dt^2} + \sum_{i=1}^{i=n} K_i \dfrac{y - b_i}{r_i^3} = 0 \\ \dfrac{d^2z}{dt^2} + \sum_{i=1}^{i=n} K_i \dfrac{z - c_i}{r_i^3} = 0 ; \end{cases}$$

le quali, come è notissimo, ammettono l'integrale primo:

$$(2) \qquad \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right\} - \sum_{i=1}^{i=n} \frac{K_i}{r_i} = h .$$

I casi in cui fin ad ora si sa risolvere il problema del moto sono i seguenti:

I) $n = 1$; è la questione elementare del moto centrale;

II) $n = 2$; abbiamo la soluzione classica di Eulero, semplificata con l'introduzione delle coordinate ellittiche [1];

III) Gli n centri appartengono ad una stessa retta α e la velocità iniziale di Q non è complanare con α.

[1] Una chiara esposizione del problema può vedersi nello Charlier, *Die Mechanick des Himmels,* Band I, seite 117-163. Ved. anche: Andrade, Journal de l'École Polytechnique 1890.

La soluzione di questo III) caso è dovuta al senatore Volterra [1], il quale, dopo aver dimostrato che Q non può mai incontrare la retta α, costruisce per le tre coordinate le stelle di Mittag-Leffler e dà quindi lo sviluppo in serie.

Ciò posto nella presente Nota io mi propongo di trovare la soluzione generale del problema nominato, comunque siano disposti i centri fissi P_1 $P_2 \dots P_n$. Il metodo che adopererò sarà naturalmente diverso da quello adoperato dal senatore Volterra, giacchè mentre egli fondava la sua soluzione sull'impossibilità di un eventuale coincidenza di Q con P_i, io dovrò fondare la mia nello studio delle singolarità delle equazioni differenziali del moto nell'intorno di una coincidenza stessa.

Costruiamoci a tale scopo la funzione:

$$R = r_1 r_2 \dots r_n \tag{3}$$

la quale, indicando con r_i la distanza QP_i, è simmetrica rispetto alle coordinate a_i b_i c_i degli n centri; ed eliminiamo il tempo fra il sistema (1) e l'equazione differenziale:

$$\frac{dt}{d\lambda} - R = 0\,. \tag{4}$$

Supponiamo che nell'istante t_1 il punto mobile Q venga a coincidere con uno dei centri fissi, ad es. P_g: sia λ_1 il valore corrispondente di λ, certamente reale perchè la (4) (una volta scelta la costante arbitraria in modo per es. che per $t=0$ sia $\lambda=0$) fa corrispondere a valori reali del tempo, valori reali di λ_1 [2].

[1] *Sopra alcune applicazioni della rappresentazione analitica delle funzioni del prof. Mittag-Leffler.* Nota del Socio Volterra, Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, vol. XXXIV. Sarà inutile ricordare che, se Q giace inizialmente su α e la sua velocità iniziale è diretta secondo questa retta, oppure se Q è costretto a muoversi sopra una superficie di rivoluzione avente per asse α, il problema si riduce alle quadrature.

[2] Sarà facile al lettore di dimostrare che variando t tra $-\infty$ e $+\infty$ anche λ varia tra $-\infty$ e $+\infty$ e viceversa: tranne il caso speciale, privo d'importanza, in cui Q coincida per tutti i tempi con uno dei centri P.

Nell'istante dell'urto $R=\frac{dt}{d\lambda}=0$. Ma abbiamo anche $\frac{d^2t}{d\lambda^2}=\frac{dR}{d\lambda}=R\frac{dR}{dt}=0$; infatti R diviene infinitesimo di primo ordine, e $\frac{dR}{dt}$ infinito di ordine $\frac{1}{2}$. Il tempo t non ha perciò nè un massimo nè un minimo per $\lambda=\lambda_1$; solo la curva $t=t(\lambda)$ presenta una tangente di flesso parallela alle ascisse.

Chiamiamo con $\xi_g\,\eta_g\,\zeta_g$ le coordinate di Q relative a P_g, e poniamo per brevità:

$$(5)\quad \begin{cases} f_1 = \dfrac{1}{R}\dfrac{d\xi_g}{d\lambda}\dfrac{dR}{d\lambda} - K_g\dfrac{\xi_g}{r_g}\left(\dfrac{R}{r_g}\right)^2 - R^2\Sigma' K_i \dfrac{x-a_i}{r_i^3} \\ f_2 = \dfrac{1}{R}\dfrac{d\eta_g}{d\lambda}\dfrac{dR}{d\lambda} - K_g\dfrac{\eta_g}{r_g}\left(\dfrac{R}{r_g}\right)^2 - R^2\Sigma' K_i \dfrac{y-b_i}{r_i^3} \\ f_3 = \dfrac{1}{R}\dfrac{d\zeta_g}{d\lambda}\dfrac{dR}{d\lambda} - K_g\dfrac{\zeta_g}{r_g}\left(\dfrac{R}{r_g}\right)^2 - R^2\Sigma' K_i \dfrac{z-c_i}{r_i^3}\ ; \end{cases}$$

dove gl' indici delle sommatorie Σ indicano che in esse non è compreso il termine relativo al centro P_g.

Servendoci delle posizioni (5) giungeremo, con l'eliminazione anzidetta, e prendendo λ come variabile indipendente, al sistema:

$$(6)\quad \begin{cases} \dfrac{d\xi_g}{d\lambda} = \xi'_g & \dfrac{d\xi'_g}{d\lambda} = f_1 \\ \dfrac{d\eta_g}{d\lambda} = \eta'_g & \dfrac{d\eta'_g}{d\lambda} = f_2 \\ \dfrac{d\zeta_g}{d\lambda} = \zeta'_g & \dfrac{d\zeta'_g}{d\lambda} = f_3 . \end{cases}$$

Le (6) sono particolarmente adatte per lo studio del moto nelle vicinanze di P_g.

Notiamo ora che, quando Q è estremamente vicino a P_g, l'attrazione dei centri $P_1\,P_2 \ldots P_{g-1}\,P_{g+1} \ldots P_n$ su Q è trascurabile rispetto a quella esercitata da P_g stesso.

Valendoci di questo concetto, non è difficile dimostrare che, mentre λ tende verso λ_1, e $\xi_g\,\eta_g\,\zeta_g\,r_g$ tendono saparatamente verso 0, i rapporti $\dfrac{\xi_g}{r_g}\,\dfrac{\eta_g}{r_g}\,\dfrac{\zeta_g}{r_g}$ tendono verso limiti determinati $\alpha_g\,\beta_g\,\gamma_g$ (legati naturalmente dalla relazione $\alpha_g^2+\beta_g^2+\gamma_g^2=1$); la velocità angolare con cui ruota il raggio vettore $P_g Q$ non può quindi crescere all' infinito.

Tenendo presente questa considerazione e giovandoci dell' integrale delle forze vive (2), abbiamo:

$$(7)\quad \lim_{\lambda=\lambda_1} f_1 = \lim_{\lambda=\lambda_1}\left\{\frac{1}{R}\frac{d\xi_g}{d\lambda}\frac{dR}{d\lambda} - K_g\frac{\xi_g}{r_g}\left(\frac{R}{r_g}\right)^2 - R^2\Sigma' K_i\frac{x-a_i}{r_i^3}\right\} =$$

$$= \lim_{\lambda=\lambda_1}\left\{R\frac{d\xi_g}{dt}\frac{dR}{dt} - K_g\frac{\xi_g}{r_g}\left(\frac{R}{r_g}\right)^2\right\} =$$

$$= \lim_{\lambda=\lambda_1}\left\{R^2\frac{d\xi_g}{dt}\frac{dr_g}{dt}\frac{1}{r_g} - K_g\frac{\xi_g}{r_g}\left(\frac{R}{r_g}\right)^2\right\} =$$

$$= \left(\frac{R}{r_g}\right)^2 K_g\,\alpha_g = \text{quantità finita},$$

e analogamente:

$$\lim_{\lambda=\lambda_1} f_2 = \left(\frac{R}{r_g}\right)^2 K_g \beta_g \quad ; \quad \lim_{\lambda=\lambda_1} f_3 = \left(\frac{R}{r_g}\right)^2 K_g \gamma_g \,. \tag{8}$$

Dalle (7) e dalle (8) deduciamo immediatamente che gl'integrali del sistema (6), nell'intorno di λ_1, sono sviluppabili in serie di potenze della quantità $\lambda - \lambda_1$.

Ora per $\lambda - \lambda_1$ avvenendo la coincidenza di Q con P_g, $\xi_g \eta_g \zeta_g$ sono evidentemente nulli; dico che anche $\xi'_g \eta'_g \zeta'_g$ si annullano. Infatti abbiamo dall'integrale (2) delle forze vive:

$$\left(\frac{d\xi_g}{d\lambda}\right)^2 + \left(\frac{d\eta_g}{d\lambda}\right)^2 + \left(\frac{d\zeta_g}{d\lambda}\right)^2 = 2R^2 \left\{ \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{K_i}{r_i}\right) + h \right\} \tag{9}$$

e quindi:

$$\lim_{\lambda=\lambda_1} \frac{d\xi_g}{d\lambda} = \lim_{\lambda=\lambda_1} \frac{d\eta_g}{d\lambda} = \lim_{\lambda=\lambda_1} \frac{d\zeta_g}{d\lambda} = 0 \,. \tag{9bis}$$

Ricordando perciò che abbiamo posto $x = a_g + \xi_g$ ecc., otterremo:

$$\left\{ \begin{aligned} x &= a_g + \frac{1}{2!} A_2 (\lambda - \lambda_1)^2 + \frac{1}{3!} A_3 (\lambda - \lambda_1)^3 + \cdots \\ y &= b_g + \frac{1}{2!} B_2 (\lambda - \lambda_1)^2 + \frac{1}{3!} B_3 (\lambda - \lambda_1)^3 + \cdots \\ z &= c_g + \frac{1}{2!} C_2 (\lambda - \lambda_1)^2 + \frac{1}{3!} C_3 (\lambda - \lambda_1)^3 + \cdots \end{aligned} \right. \tag{10}$$

La (4) ci darà poi, sviluppando R in funzione di $\xi_g \eta_g \zeta_g$ nell'intorno di λ_1 e integrando:

$$t - t_1 = \frac{1}{3!} D_3 (\lambda - \lambda_1)^3 + \frac{1}{4!} D_4 (\lambda - \lambda_1)^4 + \cdots \tag{11}$$

donde deduciamo che $x\, y\, z$ nell'intorno dell'istante t_1 sono svolgibili secondo le potenze del radicale $(t - t_1)^{\frac{1}{3}}$; si ha cioè un punto di diramazione algebrico [1].

Determiniamo il raggio di convergenza delle serie (10). Sia 2Δ la minima delle distanze reciproche dei centri $P_1 P_2 \ldots P_n$ tra di loro; poichè questi sono tutti distinti, sarà $2\Delta > 0$. Ciò posto i secondi membri del sistema (6) sono funzioni algebriche intere rispetto a $\xi'_g \eta'_g \zeta'_g$ e razionali ri-

[1] Analogamente a ciò che fa il Sundman nella sua recentissima *Mémoire sur le problème des trois corps* (Acta Mathematica, 36), anche noi supponiamo che, nell'istante dell'urto, non entrino in azione altre forze *di natura differente dall'attrazione Newtoniana.*

spetto a $\xi_g\, \eta_g\, \zeta_g$; sviluppabili quindi in serie di potenze comunque grandi siano le $\xi'_g\, \eta'_g$ e ζ'_g e purchè valgano le disuguaglianze:

$$r_g^2 = \xi_g^2 + \eta_g^2 + \zeta_g^2 < 2\Delta\,. \tag{12}$$

Per semplificare i risultati prenderemo Δ come unità di lunghezza, e faremo variare tanto le $\xi_g\, \eta_g\, \zeta_g$ quanto le $\xi'_g\, \eta'_g\, \zeta'_g$ in modo che i loro moduli si conservino inferiori o al più eguali a $\sqrt{1/3}$; r_g sarà quindi ≤ 1. Avremo:

$$|f_1| \leq \left|\frac{1}{\mathrm{R}}\frac{d\xi_g}{d\lambda}\frac{d\mathrm{R}}{d\lambda}\right| + \left|\mathrm{K}_g \frac{\xi_g}{r_g}\left(\frac{\mathrm{R}}{r_g}\right)^2\right| + \left|\left(\frac{\mathrm{R}}{r_g}\right)^2 \Sigma' \mathrm{K}_i \frac{x - a_i}{r_i^3}\right|; \tag{13}$$

e, finchè $\xi_g\, \eta_g$ ecc. variano dentro i campi accennati, sarà, indicando solo i passaggi più difficili:

$$\left|\frac{1}{\mathrm{R}}\frac{d\xi_g}{d\lambda}\frac{d\mathrm{R}}{d\lambda}\right| = \left|\mathrm{R}\frac{d\xi_g}{dt}\frac{d\mathrm{R}}{dt}\right| < \left|\mathrm{R}v^2\left(\frac{\mathrm{R}}{r_g} + \mathrm{R}(n-1)\right)\right| < \tag{14}$$

$$< \left| n\mathrm{L}_g^2\left(2h + 2\sum_{i=1}^{i=n}(\mathrm{K}_i)\right)\right|$$

avendo posto:

$$\mathrm{L}_g = (\delta_{g1} + 1)(\delta_{g2} + 1) \ldots (\delta_{g,g-1} + 1)(\delta_{g,g+1} + 1) \ldots (\delta_{gn} + 1) \tag{14bis}$$

dove δ_{gm} indica la distanza $\mathrm{P}_g\,\mathrm{P}_m$. E ancora, essendo le k positive:

$$\left|\mathrm{K}_g \frac{\xi_g}{r_g}\left(\frac{\mathrm{R}}{r_g}\right)^2\right| < \mathrm{K}_g\, \mathrm{L}_g^2 \tag{15}$$

$$\left|\left(\frac{\mathrm{R}}{r_g}\right)^2 \Sigma' \mathrm{K}_i \frac{x - a_i}{r_i^3}\right| < \mathrm{L}_g^2\, \Sigma' \mathrm{K}_i\,. \tag{16}$$

Tutti i secondi membri del sistema (6) risulteranno quindi, *dentro questi campi*, inferiori in modulo alla quantità:

$$\mathrm{L}_g^2\left\{(1 + 2n)\sum_{i=1}^{i=n} \mathrm{K}_i + |2nh|\right\} + 1 = \frac{1}{\varrho_g\sqrt{3}}\,. \tag{17}$$

Ricordiamo ora che dato un sistema di equazioni differenziali:

$$\frac{dy_i}{dx} = \mathrm{Y}_i(y_1\, y_2 \ldots y_n)\,; \qquad (i = 1\,, 2\,, \ldots n) \tag{18}$$

se, nell' intorno del punto $y_{10}\, y_{20} \ldots y_{n0}$ (corrispondente ad $x = x_0$), le Y_i sono sviluppabili in serie di potenze convergenti per:

$$|y_i - y_{i0}| < \mu\,; \tag{19}$$

e se, verificando le variabili la (19) le Y_i restano inferiori in modulo ad M;

allora gl' integrali $y_1\, y_2 \dots y_n$ sono sviluppabili in serie di potenze, convergenti certamente per [1]

$$(20) \qquad |x - x_0| \leq \frac{\mu}{M}\,.$$

Applicando questo teorema, ed indicando con ϱ una quantità positiva, minore o al più uguale alla minima delle n quantità ϱ_g, arriveremo facilmente alla seguente conclusione:

Il raggio di convergenza delle serie (10) nell' intorno di un valore λ^*, a cui corrisponde la coincidenza di Q con uno qualsiasi degli n centri $P_1\, P_2 \dots P_n$, sarà certamente maggiore o al più uguale a ϱ. Il calcolo numerico di ϱ non offre nessuna difficoltà servendosi dell'equazione (17): basta conoscere le coordinate dei centri P e le costanti K.

Sia ora $\bar{t}$ un valore reale del tempo per cui non abbia luogo alcuna coincidenza e $\bar{\lambda}$ il corrispondente valore di λ (certamente reale, avendosi come si è detto $t = 0$ per $\lambda = 0$). Chiamando con $\xi_l\, \eta_l\, \zeta_l$ le coordinate di Q relative al centro P_l ad esso più vicino nell' istante $\bar{t}$, e sviluppando $x\, y\, z$ secondo le potenze di $\lambda - \bar{\lambda}$ sarebbe facile vedere che il raggio di convergenza $\bar{\varrho}$ è $\geqq \varrho$.

Se quindi consideriamo λ come una quantità complessa, e costruiamo nel suo piano di Gauss una striscia di spessore 2ϱ, limitata da due rette parallele all'asse reale e distanti da esso da una parte e dall'altra del segmento ϱ, l'area così individuata sarà una zona d'olomorfismo per le tre coordinate $x\, y\, z$, considerate come funzioni di λ stessa.

Facendo corrispondere, come si è detto, $\lambda = 0$ con $t = 0$, e trasformando conformemente la striscia in un cerchio di raggio unitario, per mezzo della posizione:

$$(21) \qquad q = \frac{e^{\frac{\pi\lambda}{2\varrho}} - 1}{e^{\frac{\pi\lambda}{2\varrho}} + 1}$$

avremo:

$$(22) \qquad \begin{cases} x = x_0 + E_1 q + \dfrac{E_2}{2!} q^2 + \cdots \\ y = y_0 + F_1 q + \dfrac{F_2}{2!} q^2 + \cdots \\ z = z_0 + G_1 q + \dfrac{G_2}{2!} q^2 + \cdots \end{cases}$$

[1] Ved. ad esempio Jordan, *Cours d'Analyse*, tom. III; Picard, *Traité d'Analyse* tom. II, ecc.

insieme con:

$$t = \int_0^q \mathrm{R}(q) \, . \, d\lambda(q); \tag{23}$$

ed essendo $x\ y\ z$ regolari nel cerchio unitario le (22) saranno uniformemente convergenti per $|q| < 1$.

I coefficienti E_1 F_1 ecc. sono conosciuti perchè sono date le coordinate iniziali e la velocità iniziale di Q ed avendosi

$$E_1 = \left(\frac{dx}{dq}\right)_{q=0} = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} \left(\frac{dt}{d\lambda}\right)_{\lambda=0} \left(\frac{d\lambda}{dq}\right)_{q=0} \quad \text{ecc.} \tag{24}$$

Variando q tra -1 e $+1$, λ varia tra $-\infty$ e $+\infty$ e quindi anche t passa dal valore $-\infty$ al valore $+\infty$ (tranne, come si è detto, il caso privo d'importanza, in cui la posizione di Q coincida perpetuamente con uno dei centri P).

Per lo scopo che c'interessa basterà far variare q tra 0 e 1; le (22) ci daranno le coordinate $x\ y\ z$ di Q e la (23) il tempo corrispondente, da $t = 0$ fino a $t = \infty$. Il nostro problema è quindi rigorosamente risoluto.

Riassumendo, abbiamo il seguente teorema:

Adoperando una variabile indipendente q, *opportunamente scelta, le coordinate di un punto mobile* Q, *sottomesso all'attrazione di più centri fissi* P_i, *sono esprimibili per mezzo di serie di potenze, convergenti per* $|q| < 1$; *le quali rappresentano il movimento da* $t = -\infty$ *a* $t = +\infty$. *Questa soluzione è valida qualunque sia il numero di volte che il punto* Q *viene ad incontrare, nel suo moto, uno qualsiasi dei centri fissi; benchè in tal caso la sua velocità divenga infinita.*

Il tempo corrispondente ad ogni posizione, è dato da una quadratura.

Possiamo utilmente confrontare questo risultato con uno analogo, ottenuto dal Sundman (1) *nel problema dei tre corpi; solamente, mentre le formole del Sundman suppongono che il momento delle quantità di moto del sistema non sia nullo, le nostre sono indipendenti da qualsiasi ipotesi.*

Terminiamo questa Nota avvertendo che, con qualche limitazione, si potrebbe estendere la nostra soluzione al caso in cui i centri fissi siano in numero infinito; ma la brevità dello spazio non ci permette per ora di svolgere questo concetto.

(1) Acta Mathematica, loc. cit.

Matematica. — *Un teorema di Paolo Ruffini sulla « Teoria delle sostituzioni »*. Nota di ETTORE BORTOLOTTI, presentata dal Socio L. BIANCHI.

Al n. 273 della *Teoria generale delle equazioni* (Bologna, 1799) Paolo Ruffini dimostra il teorema:

Eseguita nel risultato 1° (tav. VI) una permutazione qualunque,…, e osservato quali radici vengano smosse per tale permutazione in ciascuno dei risultati in prima fila, se suppongo la y tale che il risultato 1° resti sempre il medesimo mentre la permutazione supposta si eseguisca in esso fra qualunque delle accennate radici…, dovrà sempre ricavarsi tal risultato 1° = 25°.

Nella terminologia ora in uso quel teorema si enuncia al modo seguente:

Se un gruppo di sostituzioni tra 5 elementi $1, 2, 3, 4, 5$, contiene, insieme con una sostituzione qualsiasi t, tutte le trasformate di essa mediante il ciclo

$$S_5 = (1, 2, 3, 4, 5)$$

contiene anche questo medesimo ciclo.

A proposito di questo teorema, lo stesso Ruffini in una Nota marginale [1] sopra un esemplare del suo libro ha lasciato scritto:

« *Il teorema del n. 273, vero generalissimamente nelle funzioni di cinque radici, o di un numero di radici primo, non è così quando il numero delle medesime non fosse primo.*

« *Perciò nell'applicazione del medesimo, sono necessarie alcune avvertenze.*

« *Vedasi un foglio in data 24 agosto 1802* ».

Poichè fra i manoscritti di Ruffini, conservati presso la Biblioteca della R. Accademia di Scienze in Modena, non esiste il foglio richiamato da questa Nota, era interessante verificare la esattezza del teorema, del quale non si trova menzione nelle opere di autori posteriori, e ciò appunto mi propongo di fare nella presente comunicazione.

[1] Questa Nota si trova nell'esemplare (conservato dalla direzione del Circ. Mat. di Palermo) che ha servito alla ristampa delle « *Opere matematiche di Paolo Ruffini* » *nuovamente pubblicate a cura del Circolo Matematico di Palermo*. Delle quali il primo volume sta per uscire.

1. Il Ruffini ha certamente ragione affermando *non vero il teorema per un numero di lettere p non primo.*

Ciò si scorge osservando che, per p numero composto, fra le potenze di $S_p = (1, 2, .., p)$ ve ne ha di quelle che hanno periodo inferiore a p. Il gruppo generato da una di tali sostituzioni è invariante per la S_p, e non contiene questa sostituzione.

Nel caso di p primo il teorema è esatto, e ne farò qui la dimostrazione cercando, finchè è possibile, di giovarmi solo di risultamenti noti al Ruffini e di seguire un procedimento non dissimile da quello che egli stesso usava adoperare.

2. Lemma I. — *Una sostituzione*

$$T = \begin{pmatrix} 1, 2, 3, p-1, p \\ \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_{p-1} \alpha_p \end{pmatrix}$$

la quale operi sopra non più di p elementi, non può essere permutabile col ciclo

$$S_p = (1, 2, 3, ..., p)$$

che comprende tutti questi p elementi, se non coincide con una potenza di S_p.

Si ha infatti

$$S_p^{-1} T S_p = \begin{pmatrix} 2 & , & 3 & , & 4 & ,..., & p & , & 1 \\ \alpha_1+1 & , & \alpha_2+1 & , & \alpha_3+1 & ,..., & \alpha_{p-1}+1 & , & \alpha_p+1 \end{pmatrix}$$

dunque, nella ipotesi di

$$T = S_p^{-1} T S_p,$$

si dovrà avere:

$$\alpha_2 = \alpha_1 + 1, \alpha_3 = \alpha_2 + 1, ..., \alpha_p = \alpha_{p-1} + 1,$$

cioè

$$\alpha_2 = \alpha_1 + 1, \alpha_3 = \alpha_1 + 2, ..., \alpha_p = \alpha_1 + p - 1;$$

da cui:

$$T = \begin{pmatrix} 1 & , & 2 & , & 3 & ,..., & p-1 & , & p \\ \alpha_1 & , & \alpha_1+1 & , & \alpha_1+2 & ,..., & \alpha_1+p-2 & , & \alpha_1+p-1 \end{pmatrix} = S_p^{\alpha_1-1}.$$

3. Corollario. — *Se p è numero primo, ed una sostituzione* T *nei p elementi*

$$1, 2, ..., p$$

non è permutabile col ciclo

$$S_p = (1, 2, ..., p),$$

si hanno p trasformate diverse della T, *per le sostituzioni del gruppo ciclico generato da* S_p.

4. Lemma II. — *Le sostituzioni diverse, trasformate mediante* S_p *di una qualunque sostituzione* T *nei* p *elementi* $1, 2, \dots, p$ *non permutabile con* S_p, *generano un gruppo* G *transitivo.*

E di fatto, se, per effetto della T, al posto di 1 viene l'elemento α, la trasformata

$$T_\alpha = S_p^{-\alpha}\, T\, S_p^\alpha$$

al posto dell'elemento α porta l'elemento 2α e la

$$T\, T_\alpha$$

al posto dell'elemento *1* porta l'elemento 2α.

Così si vede che, mediante la operazione

$$T\, T_{(m-1)\alpha},$$

al posto dell'elemento *1* viene l'elemento $m\alpha$.

Ma, essendo p primo ed α minore di p, i numeri

$$\alpha, 2\alpha, \dots, p\alpha$$

sono tutti incongrui rispetto al mod. p, e quindi per ogni $r \leqq p$ si può determinare un $m \leqq p$, tale che

$$m\alpha \equiv r \pmod p,$$

ed esiste una sostituzione del gruppo che fa passare l'elemento r preso in modo qualunque fra i p elementi dati, al posto dell'elemento *1*.

5. *L'ordine del nostro gruppo* G *è dunque multiplo di* p *od eguale a* p (¹).

Da ciò si deduce che *il nostro gruppo contiene delle operazioni di periodo* p (²).

(¹) Il concetto di *transitività* si deve a Ruffini; la proposizione qui ricordata è contenuta implicitamente nell'art. 25 della Memoria; *Della soluzione delle equazioni algebriche determinate particolari di grado superiore al quarto* (Mem. di mat. e di fisica della Soc. ital. delle Scienze, tom. IX (Modena, 1802), pp. 444-526), nel quale articolo egli dimostra che: eseguendo tutte le sostituzioni di un gruppo transitivo, in ogni determinato posto deve venire ciascuna delle m lettere, e ciascuna uno stesso numero di volte.

(²) Il caso particolare del *Teorema di Sylow*, che qui occorre di considerare, era noto a Ruffini, il quale nella *Teoria delle equazioni* (1799) al n. 274, lo ha dimostrato per $p = 5$, e, nella Memoria: *Alcune proprietà generali delle funzioni* [Mem. di mat. e di fis. della Soc. ital. delle Scienze, tom. XIII, parte 1ª (1807) nn. 40-41] ha in generale dimostrato che; *se un gruppo di operazioni* (*due a due permutabili*) *ha ordine* $n = abc \dots$; *essendo* a, b, c *numeri primi tutti diversi, contiene anche operazioni di qualunque periodo divisore di* n.

6. Rimane così dimostrato, con sole considerazioni tolte dalle Memorie di Ruffini, il teorema:

Se p è numero primo, ed un gruppo G *di sostituzioni sopra p lettere contiene tutte le trasformate di una sostituzione* T *in quelle lettere mediante il ciclo*

$$S_p = (1\,.\,2\,,\ldots p)\,,$$

contiene almeno un ciclo

$$\tau = (\alpha_1\,,\,\alpha_2\,,\ldots\,\alpha_p)$$

di ordine p.

Questo teorema potrebbe bastare per le applicazioni che ne fa Ruffini alla teoria delle equazioni: volendo tuttavia completare la dimostrazione del teorema nella forma enunciata dallo stesso Ruffini; nel caso che la sostituzione

$$\tau = (\alpha_1\,,\,\alpha_2\,,\ldots,\,\alpha_p)$$

della quale abbiamo constatato l'esistenza nel gruppo

$$G = \{1\,,\,T\,,\,T_1 = S_p^{-1}\,T\,S_p\,,\ldots,\,T_{p-1} = S_p^{-p+1}\,T\,S_p^{p-1}\}$$

non sia una potenza di S_p, dovrà la stessa τ risultare dal prodotto

$$\tau = T_{r_1}\,T_{r_2}\ldots$$

di alcune delle $T\,,\,T_1\,,\ldots,\,T_{p-1}$; perciò nel gruppo G è contenuta anche la trasformata di τ mediante S_p.

Se ora si considera che, per essere p primo, la massima potenza di p contenuta in $1\,.\,2\,.\,3\ldots p$, è la prima, vediamo che tale è anche la massima potenza di p contenuta nell'ordine del nostro gruppo, ma allora *il gruppo* G *contiene anche la sostituzione* S_p *che trasforma l'una nell'altra le due operazioni affini*

$$\tau\,,\,S_p^{-1}\,\tau\,S_p\,,$$

come appunto volevamo provare [1].

7. Risulta così dimostrato il *Teorema di Ruffini*:

Se un gruppo G *di sostituzioni nei p elementi* $1\,,\,2\,,\ldots,\,p$ *contiene, insieme con una sostituzione* T *anche tutte le trasformate di* T *mediante potenze di* $S_p = (1\,,2\,,3\,,\ldots,\,p)$; *la* S_p *medesima sarà contenuta nel gruppo* G.

8. Ruffini attribuisce speciale importanza alle sostituzioni della forma

$$S_n = (1\,,\,2\,.\,3\,,\ldots,\,n) \qquad n = 1\,,\,2\,,\,3\,,\ldots,\,p\,,$$

[1] Ciò per il *secondo teorema di Sylow*; cfr. L. Bianchi, *Lezioni sulla teoria dei gruppi di sostituzioni* (Pisa, 1900), pag. 61.

le quali (sia per numeri p semplici, sia per numeri composti) riguarda come FATTORI ELEMENTARI, *mediante i quali si può, in modo unico, rappresentare una qualunque sostituzione* T_p *nei* p *elementi, sotto la forma*

$$T_p = S_p^{\alpha_p} S_{p-1}^{\alpha_{p-1}} S_{p-2}^{\alpha_{p-2}} \dots S_3^{\alpha_3} S_2^{\alpha_2} ,$$

analoga a quella che, in aritmetica, ci dà la *scomposizione di un numero nei suoi fattori primi.*

Per dimostrar ciò, egli rappresenta i successivi gruppi G_n, $n = 2, 3, \dots, p$, totali negli n elementi, al modo seguente [1]:

$$G_2 = S_2 \;,\quad G_3 = \begin{cases} G_2 \\ S_3 G_2 \\ S_3^2 G_2 \end{cases} ,\quad G_4 = \begin{cases} G_3 \\ S_4 G_3 \\ S_4^2 G_3 \\ S_4^3 G_3 \end{cases} ,\ \dots ,\ G_p = \begin{cases} G_{p-1} \\ S_p G_{p-1} \\ S_p^2 G_{p-1} \\ \dots\dots \\ S_p^{p-1} G_{p-1} , \end{cases}$$

e dall'esame di questo quadro deduce che, una *qualunque sostituzione* T_p *si può sempre, ed in modo unico, rappresentare sotto la forma*

$$T_p = S_p^{\alpha} T_{p-1} ,$$

dove α *è uno dei numeri* $1, 2, \dots p$, e T_{p-1} *è una sostituzione nei* $p-1$ *primi elementi.*

Di questa rappresentazione, il Ruffini fa uso costante, e ne ricava un metodo induttivo assai fecondo di dimostrazione e di ricerca.

Il qual metodo fu a torto abbandonato dai suoi continuatori.

Matematica. — *Sul calcolo della funzione di Green per le equazioni differenziali e integro-differenziali di tipo parabolico.* Nota di G. C. EVANS, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

[1] Cfr. P. Ruffini, *Teoria generale delle equazioni* (Bologna, 1799), n. 268; *Della insolubilità delle equazioni algebraiche generali di grado superiore al quarto* (Modena, 1803), nn. 1, 8, 50 ecc.

Matematica. — *Sulla equivalenza dei poliedri.* Nota del prof. ONORATO NICCOLETTI, presentata dal Socio U. DINI.

Meccanica. — *Flusso di energia e velocità di gruppo.* Nota di MARIA FERRARI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

Matematica. — *Sulle serie algebriche semplicemente infinite di gruppi di punti appartenenti a una curva algebrica.* Nota di RUGGIERO TORELLI, presentata dal Socio E. BERTINI.

Fisica. — *Riversibilità dei generatori elettroacustici* (« *summer* »). Nota di P. BARRECA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Le precedenti Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

Fisica. — *Ricerche termo-calorimetriche sul platino a temperatura elevata.* Nota di O. M. CORBINO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

Il metodo da me esposto nella Nota presentata all'Accademia il 6 aprile u. s. fu applicato, come sin da allora annunziai, a un filo sottile di platino. I diagrammi pubblicati si riferivano appunto a questo filamento, e servirono per il calcolo della coefficiente m che comparisce nell'esponenziale secondo cui si svolge la piccola variazione della temperatura a partire da quella iniziale. L'alterazione di resistenza del filamento fu sempre inferiore all'uno per cento, e la variazione totale di temperatura Θ cui si riferisce ciascun diagramma non superò mai i 10 gradi.

Del circuito del galvanometro, la cui fibra era di piccola resistenza, faceva parte una resistenza scelta opportunamente perchè la deviazione totale consentisse una buona fotografia del diagramma e il moto della fibra fosse sensibilmente aperiodico. Del difetto di proporzionalità tra corrente e deviazione si tenne conto nel modo già indicato.

La concordanza dei due valori di m ricavati utilizzando due regioni diverse della curva, mentre prova che l'andamento della temperatura nel filo

è veramente esponenziale, come richiede la teoria, dimostra insieme che la fibra seguiva col suo moto la corrente galvanometrica, senza aggiungervi in misura sensibile termini esponenziali proprî, reali o complessi. Questa verifica era necessaria pel fatto che trattandosi di un galvanometro molto sensibile, esso non possiede, come gli oscillografi, un periodo proprio estremamente piccolo.

Il calcolo di $c : \frac{dr}{dt}$ (vedi Nota citata) richiede la misura della intensità di corrente i, del coefficiente m, dello spostamento di compenso D nel filoponte, e delle resistenze contenute nelle tre branche del parallelogrammo. Queste ultime potevano essere lette esattamente sulle cassette di precisione adoperate; lo spostamento D, dell'ordine di grandezza di circa 500 millimetri, poteva misurarsi comodamente con un errore inferiore a un millimetro; i si misurava con un millivolt-amperometro Weston di alta precisione, cosicchè l'errore del valore calcolato per $c : \frac{dr}{dt}$ dipende essenzialmente dall'errore nella misura di m, che è dell'ordine dell'uno per cento. Nelle condizioni più sfavorevoli giudico perciò che l'errore complessivo sia di quell'ordine di grandezza.

La tabella I che segue riporta i risultati delle misure; la prima colonna, denotata con r, contiene le resistenze del filamento presa come unità la resistenza a 0°; l'ultima i valori di $c : \frac{dr}{dt}$ che indicherò d'ora innanzi con la lettera γ_p per ricordare che la capacità calorifica, che comparisce nel rapporto, è quella a pressione costante.

TABELLA I.

r	m	$\gamma_p = c_p : \frac{dr}{dt}$
2,72	0,570	730
3,43	1,575	822
4,00	3,19	924
4,64	6,29	1070
5,35	12,0	1275

Si riconosce subito che il rapporto γ_p cresce al crescere della temperatura, mentre si manteneva quasi costante col tungsteno [1].

Un completamento ulteriore della ricerca era quindi necessario: la misura di $\frac{dr}{dt}$ per il filamento adoperato, senza di che era impossibile trarre alcuna deduzione sull'andamento di c col variare della temperatura.

Come è noto il platino ha formato, più che qualunque altro corpo, oggetto di assai numerose e delicate indagini sulla variazione della resistenza

[1] Corbino, Rend. Lincei, vol. XXI, 1° sem., 1912.

con la temperatura. Da Siemens a Callendar, che ne formò base di un vero sistema di termometria di alta precisione, e poscia a Chappuis e Harker e a Waidner e Burgess (¹), tutte le ricerche eseguite hanno dimostrato che col termometro in filo di platino puro, di cui si misurano le variazioni di resistenza, possono garentirsi le misure di temperatura, fino alla temperatura raggiunta di 1100°, entro il grado di riproducibilità della scala normale. Ma quelle ricerche hanno appunto dimostrato che anche nel caso di fili di platino di assoluta purezza, è necessario calibrare ciascun termometro con tre punti fissi; mentre un quarto punto è necessario, e basta fino a 1100°, se il platino non è puro.

Il metodo di calcolo è ancora quello di Callendar, analiticamente equivalente all'impiego di una formola parabolica in r, t. Posto per il filo in esame

$$t_p = \frac{r-1}{r_{100}-1} \cdot 100$$

dove si è presa come unità la resistenza a 0°, ed r_{100}, r denotano le resistenze a 100° e alla temperatura centigrada t, si ha

$$t - t_p = \delta \left(\frac{t}{100} - 1 \right) \frac{t}{100} \qquad (1)$$

in cui δ è un coefficiente costante per un dato filo. L'intervallo fondamentale $r_{100} - 1$ si determina col ghiaccio fondente e i vapori dell'acqua bollente; la costante δ per immersione nei vapori di zolfo bollente, di cui la temperatura è stata fissata a 444,6 sotto la pressione normale (²).

L'intervallo fondamentale $r_{100} - 1$ varia molto da campione a campione di filo, e nello stesso filo varia col tempo e col trattamento termico che esso ha subìto; la costante δ è circa 1,5 per il platino puro e si eleva fino a 1,8 per quello non puro. Ma in questo caso, secondo Waidner e Burgess, la formola di Callendar non dà più risultati esatti a temperature alquanto elevate; per ristabilire l'accordo con la scala normale occorre e basta, fino alla temperatura da loro raggiunta (cioè fino a 1100°), considerare δ come variariabile, secondo la formola

$$\delta = a - bt$$

ciò che equivale a introdurre un termine in t^3 nella relazione che dà r in funzione di t. I due autori determinarono le correzioni necessarie, con diversi fili di platino, per ridurre le temperature Callendar a temperature normali

(¹) Vedasi per la bibliografia la Memoria di Waidner e Burgess, Bulletin of Bureau of Standars, vol. VI, n. 2, 1909.

(²) Burgess, Phys. Zeitschr., XIV, pag. 152, 1913.

qualora il δ, determinato col punto di fusione dello zolfo, sia diverso da 1,5; si servirono a tal uopo di altri punti fissi (fusione di metalli puri) e delle indicazioni esattamente fedeli d'un termometro in platino puro; cosicchè ricorrendo alla tabella 13 del loro importantissimo lavoro si può eseguire per qualunque filo la calibrazione per mezzo di soli tre punti fissi, quelli di Callendar.

Per poter effettuare la calibrazione del filo da me adoperato nelle misure calorimetriche fu quindi necessario costruirne un termometro; esso fu preparato avvolgendo un pezzo del filo, a elica, su un tubo di quarzo, saldandone le estremità, ad argento, su due anelli di rame, ricoprendo tutto di un lungo tubo di vetro infusibile, e attenuando le conduzioni termiche lungo l'interno del tubo con polveri isolanti e infusibili, fino al principio della spiralina. E poichè i due capi del filo, saldati al rame, si trovavano a livello differente (circa 5 centimetri) le forze termoelettriche dovute a disuguaglianze di temperatura rivelavano facilmente se il filo non assumeva una temperatura uniforme.

Su questo termometrino si eseguì la calibrazione a 0°, a 100°, e al punto di ebollizione dello zolfo, seguendo tutte le precauzioni indicate dagli autori che si sono occupati dell'argomento. A titolo di controllo fu anche eseguita una misura al punto di fusione dello zinco, disposto in una grande stufa elettrica di Heraeus.

Si ottenne così:

$$\frac{r_{100} - 1}{100} = 0.00362 \quad , \quad \delta_{444} = 1,63 \ ;$$

il valore del primo intervallo si mostrò praticamente invariabile pel fatto che il filo era stato tenuto a lungo nel vuoto a temperature superiori a 1500°, durante le misure calorimetriche.

Il numero ottenuto per δ prova che il platino adoperato non era purissimo; secondo Waidner e Burgess a quel valore di δ corrisponde un errore nella misura delle temperature, con la formola Callendar, che vale 9°,7 a 1000°, ed è molto più rilevante a temperature più elevate. Si può così calcolare che posto

$$\delta = a - b\,t$$

dev'essere in questo caso:

$$a = 1,69 \qquad b = 0,00014 \,.$$

Se la formola di Callendar così modificata vale anche a temperature superiori a 1100°, si dovrebbe avere per il mio filo, fatti i calcoli necessarî,

$$(2) \qquad r = 1 + 0,00368\,t - 0,615 \times 10^{-6}\,t^2 + 0,05 \times 10^{-9}\,t^3 \,.$$

Che le temperature così calcolate corrispondano al vero, fino al punto di fusione, risulterebbe da questa osservazione. La formola (1) di Callendar (quadratica) darebbe al punto di fusione $r = 5{,}64$; invece la (2), cioè quella modificata da Waidner e Burgess, derebbe $r = 5{,}84$ (si è preso per punto di fusione 1760°). Or appunto con la lampada calorimetrica, dove il filo lungo circa 40 cm. era sospeso ai due estremi nel vuoto, l'esperienza mi aveva già dato come valore della resistenza cui corrisponde la fusione $r = 5{,}84$. A questo valore di r la formola Callendar farebbe corrispondere una temperatura di 1940° che è indubbiamente troppo elevata.

In ogni caso si può esser sicuri che la formola (2) permette di calcolare t, e quindi $\frac{dr}{dt}$, con esattezza non inferiore a quella con cui fu misurato il rapporto $\gamma_p = c_p : \frac{dr}{dt}$. Per avere le temperature corrispondenti ai diversi valori di r fu tracciata una curva in r, t mentre $\frac{dr}{dt}$ fu calcolato derivando la (2). Si ottennero così i numeri della tabella II.

TABELLA II.

r	t	$\frac{dr}{dt} \times 1000$
2,72	510°	3,09
3,43	740°	2,85
4,00	956°	2,64
4,64	1210°	2,41
5,35	1525°	2,16

La conoscenza della temperatura t permette di passare dal rapporto $\gamma_p = c_p : \frac{dr}{dt}$ a quello $\gamma_v = c_v : \frac{dr}{dt}$, cioè dai valori a pressione costante a quelli a volume costante, per mezzo della formola di Nernst e Lindemann che nel caso del platino si può scrivere:

$$c_p = c_v [1 + 63 \times 10^{-6} (t + 273)] .$$

E poichè son noti i valori di $\frac{dr}{dt}$, dalla tabella II, si può infine dedurre c_v; il risultato del calcolo è riportato nella tabella III, dove c_v è misurato in unità arbitrarie:

TABELLA III.

t	γ_p	γ_v	c_v
510°	730	697	215
740°	822	770	219
956°	924	853	225
1210°	1070	969	233
1525°	1275	1130	244

Risulta nettamente dimostrato, dai numeri dell'ultima colonna, che il calore specifico a volume costante aumenta regolarmente con la temperatura.

L'andamento è presso a poco lineare, con variazioni di circa il 14 per mille a ogni 100°.

Una misura assoluta di c_v non fu possibile, poichè non si ebbe agio di fare una pesata abbastanza esatta del filo. Ma poichè al di sotto di 500°, temperatura minima da me sperimentata, esistono già delle buone misure del calore specifico, ciò non apporta inconvenienti apprezzabili. Or le misure citate, anche ridotte a volume costante, dànno come valore del calore atomico un numero notevolmente superiore al limite richiesto dalla teoria dei calori specifici (5,94). Risulta dimostrato dalle mie ricerche che quel valore, già più alto del teorico, va ancora aumentando a temperature più alte. Così posto a 500°

$$A_v = 6{,}47$$

come risulterebbe dalle misure di White [1], si avrebbe secondo i risultati della tabella III, per $t = 1500°$,

$$A_v = 7{,}37$$

e si confermerebbe così, come ebbi già ad osservare pel tungsteno, che nel caso dei metalli il calore atomico è di molto superiore al valore teorico. Come è noto il Koenisberger attribuisce le deviazioni dalla teoria, al contributo che apporterebbero, nel calore assorbito dal corpo, gli elettroni cui si deve la conducibilità metallica.

Non posso a questo punto tacere che queste ricerche erano state da me intraprese con ben diversi propositi. Il metodo che ho seguito nelle diverse pubblicazioni fatte sull'argomento mi permetteva di avere con semplicità la grandezza

$$\gamma_p = c_p : \frac{dr}{dt}$$

per i diversi valori di r; e con una misura approssimata di t era facile passare ai valori di

$$\gamma_v = c_v : \frac{dr}{dt}$$

Io contavo quindi di rappresentare γ_v in funzione di r graficamente, o analiticamente; e allora poichè

$$\int_{r_1}^{r_2} \gamma_v \, dr = \int_{t_1}^{t_2} c_v \, dt$$

[1] Koenisberger, Ber. der D. Physik. Gesellsch. 14 Jahrg. pag. 279, 1912.

supposto c_v costante, come richiede la teoria, e come io speravo di verificare, si sarebbe avuto

$$c_v(t_2 - t_1) = \int_{r_1}^{r_2} \gamma_v \, dr .$$

L'integrale del 2° membro è facilmente calcolabile coi dati dell'esperienza che fornisce γ_v in funzione di r; si sarebbe potuto così ottenere il valore di un intervallo qualsiasi di temperatura $t_2 - t_1$ dal valore dell'integrale del 2° membro tra le resistenze corrispondenti r_1, r_2. Con ciò la misura delle alte temperature si sarebbe ricondotta a una misura di resistenze, senza calibrazione con punti fissi, e senza ricorrere a relazioni empiriche tra r e t, che richiedono sempre una estrapolazione malsicura nel campo delle temperature elevatissime. Si sarebbe avuto quindi un nuovo criterio assoluto per la misura esatta delle alte temperature dei corpi reali, fondato sulla teoria dei calori specifici, come un criterio assoluto è offerto per la temperatura del corpo nero dalla applicazione delle leggi di Stefan o di Wien.

La constatata variabilità del calore specifico ad alta temperatura toglie la possibilità di ricorrere a un metodo così seducente, ma rivela insieme una deficienza inattesa e grave della teoria. Malgrado i progressi recenti dovuti alla ipotesi dei quanti, nel campo delle basse temperature, la teoria dei calori specifici ha ancora molto da fare per portarsi in accordo sicuro coi fatti; e le divergenze più gravi si manifestano proprio nel campo delle alte temperature, per il quale pareva indubitato che la legge di Dulong e Petit avesse la sua piena validità.

Fisica terrestre. — *Sull'azione refrigeratrice dei ghiacciai.* Nota del prof. V. Monti, presentata dal Corrisp. A. Battelli.

1. Che nelle vicinanze delle fronti dei ghiacciai l'atmosfera delle località sottostanti debba, in condizioni convenienti di distanza, di stagione e di ora, presentare temperature più basse di quelle che i soli effetti della altitudine e dell'insolazione importerebbero è cosa, naturalmente, da non mettersi in dubbio Se però si cerca di farsi un'idea quantitativa di questa azione refrigeratrice dei ghiacciai, s'incontrano gravi difficoltà, tanto ricorrendo a elementi di studio diretti come ad elementi indiretti.

Elementi diretti sono le osservazioni termometriche regolari istituite in località più meno vicine alle fronti dei ghiacciai. Le difficoltà che qui si presentano sono di due specie; e cioè:

a) Penuria delle osservazioni stesse in quanto siano prolungate per un tempo sufficiente. Nelle Alpi, p. es., sono tre i bacini glaciali principali che più interesserebbe considerare: quello di Chamonix nel gruppo del

M. Bianco: quello di Zermatt nei gruppi del Cervino e del Rosa; quello di Grindelwald nell' Oberland bernese. Ma per Chamonix non si hanno che alcune osservazioni sporadiche di De Saussure, relative alla fine del secolo XVIII, e quelle estive, e non esenti da numerose lacune, di J. Vallot, relative agli anni 1887, 1890-91-92 (cfr. *Ann. de l'Observ. du M. Blanc*; I, III). Per Zermatt le cose vanno molto meglio; le osservazioni regolari alle ore 7, 13 e 21 vi si fanno in tutte le stagioni ininterrottamente dal 1886 in poi: invece per Grindelwald, non solo le regolari osservazioni incominciarono più tardi, ma le lacune arrivano fino al 1897.

b) Influenze a cui la temperatura sottostà per cause estranee alla vicinanza dei ghiacciai. Citerò, ad esempio, una circostanza che si verifica nel caso di Chamonix, e che è stata messa in luce da Vallot. Il paese è collocato in una valle profonda, orientata da SW a NE; la disposizione stessa delle montagne che fiancheggiano questa valle e la loro altezza ritardano l'apparire del sole al mattino e ne anticipano la scomparsa serale; ne deriva un caratteristico prolungarsi del freddo notturno che in estate dura fino verso 8^h ed a cui succede un brusco aumento di temperatura.

Di elementi indiretti ve n' ha più d' uno. Per es., il limite altimetrico del bosco suole arretrare in modo sensibile davanti alle fronti dei grandi ghiacciai, per causa della corrente d'aria refrigerata e addensata che ne discende. È però da notare che questa corrente è anche essiccata dai ghiacciai, e che ciò contribuisce allo stesso effetto; non mancano poi eccezioni alla norma generale dell'azione dei ghiacciai sul bosco. Per es., nello studiare il limite del bosco al Gran Paradiso (cfr. *Riv. Geogr. It.*, 1913), ho incontrato il caso del grande ghiacciaio del Traio, di contro alla cui morena frontale termina il bosco, toccando quivi la quota del suo limite climatico. In generale poi l'opera del diboscamento è stata nelle Alpi così attiva, che la determinazione del limite del bosco riesce in molti casi singolarmente difficile; senza contare che sulla quota di esso, oltre alla vicinanza dei ghiacciai, troppe altre cause influiscono, come la natura del terreno, la configurazione del rilievo orografico, la circolazione dei venti, le precipitazioni, le valanghe, ecc.

Tutto sommato, il miglior partito è ancora quello di ricorrere agli elementi diretti.

Questi possono al nostro scopo impiegarsi in due modi distinti. Si può, in primo luogo, confrontare le temperature di una località vicina a grandi ghiacciai in un'epoca in cui questi abbiano avuto una grande estensione, con quelle che la località stessa presenta in un'epoca di magra. È ciò che cercherò di fare, per quanto è possibile, per Chamonix.

Si possono poi confrontare le temperature attuali di una località vicina ai ghiacciai, con quelle che, a pari altitudine, si hanno ad una distanza un po' maggiore dai medesimi. Qualche cosa di simile è, fino ad un certo punto,

possibile pel bacino di Zermatt. Nell'un caso e nell'altro l'azione refrigeratrice dei ghiacciai risulta minore di quel che alla prima si crederebbe.

2. I soggiorni di Saussure a Chamonix ebbero luogo tra il 1760 e il 1790. Che entro quell'intervallo di tempo, e precisamente verso il 1770, si sia iniziato un periodo di avanzata generale dei ghiacciai alpini è cosa nota, e, per molte indicazioni che Saussure dà qua e là nei *Voyages dans les Alpes*, perfettamente applicabile anche al M. Bianco [1]. Non si potrebbe però dedurre senz'altro da questa circostanza che i ghiacciai del M. Bianco fossero allora molto più estesi di adesso. La prova di questo fatto non può dedursi che dal confronto di vedute dei ghiacciai, prese, dallo stesso punto di vista o quasi, alla fine del secolo XVIII e a quella del XIX. Una fortunata circostanza mi porge il modo di soddisfare a questa esigenza, se non pei ghiacciai discendenti verso Chamonix, per uno almeno dei maggiori del versante di Courmayeur, la Brenva. Una bella veduta di questo interessante ghiacciaio fu presa nel 1767 da Jallabert ed orna il III volume dei *Voyages*. Dello stesso ghiacciaio e quasi dallo stesso punto di vista prese una fotografia nei primi anni del secolo XX Porro (*Boll. del C. A. I.*; 1904); e il confronto mostra che lo stato della fronte e la mole della lingua terminale non potrebbero essere più diversi.

La maggiore estensione che i ghiacciai presentavano sullo scorcio del secolo XVIII nel gruppo del M. Bianco doveva operare più attivamente che non ora sulla temperatura dei luoghi vicini per tre ragioni cospiranti, e cioè:

a) perchè l'azione refrigeratrice dei ghiacciai era certamente rinforzata dalla loro maggior mole;

b) perchè le fronti dei ghiacciai discendevano più in basso;

c) perchè rimaneva coperta di ghiaccio una parte di terreno roccioso che, altrimenti, riverberando il calor solare, avrebbe contribuito a sollevare le superficie isotermiche.

Accingendoci a verificare se ci è dato di rinvenire una differenza tra le temperature che si osservavano allora a Chamonix e quelle che si osservano adesso, potremo restringerci all'estate ed alle ore più calde, perchè è in tale stagione e in tali ore che, essendo più alta la differenza di temperatura tra l'atmosfera e la superficie del ghiacciaio, l'azione refrigeratrice di questo può essere più intensa; e vi contribuisce il fatto che in tale stagione e in tali ore scorrono più abbondanti le gelide acque di fusione del ghiacciaio e meglio possono servire a propagare a distanza l'azione medesima.

[1] Leggesi nella *Geografia fisica* di E. Kant che un W. Coxe, autore di lettere sullo stato della Svizzera le quali apparvero, tradotte in tedesco, a Zurigo nel 1792, aveva già nel 1785 riscontrato un regresso dei ghiacciai di Grindelwald; ed è soggiunto che qualche cosa di simile egli ebbe a notare nella « Mer de Glace » presso Chamonix. Di questa seconda osservazione non è però in Kant assegnata la data.

Ora, nel III volume dei *Voyages*, nel capitolo dedicato al clima, alla agricoltura, ecc. della valle di Chamonix, Saussure scrive che la massima temperatura da lui osservata nei suoi undici soggiorni nel capoluogo fu di 20°,2 R. e si ebbe il 25 luglio 1781. Quando l'A. così scriveva, non doveva avere ancora compiuta la sua celebre campagna meteorologica al Colle del Gigante, durata dal 5 al 18 luglio 1788, o non ne aveva ancora presi in considerazione i risultati. Questi non figurano infatti nei *Voyages*. Il registro delle osservazioni fatte in quella campagna rimase inedito presso la famiglia dello scienziato ginevrino, finchè, nel 1890, un suo nipote, Enrico De Saussure, lo pubblicò nel suo testo originale in occasione del centenario della Società di Fisica e Storia naturale di Ginevra.

Durante la campagna in questione la temperatura fu osservata di 2 in 2 ore, senza interruzione, al Colle, a Chamonix ed a Ginevra. Per Chamonix la citata massima del 25 luglio 1781 fu superata, in quelle due settimane di luglio 1788, nei giorni 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17 e 18. La temperatura più alta si osservò intorno a 12^h del 13 e fu di 24° R. Posto che Saussure determinava ancora l' 80° R. dei suoi termometri immergendone il bulbo nell'acqua bollente invece che nel vapore di essa, e assumeva come pressione normale quella di 27 pollici, pari a 730 mm. (cfr. il suo *Essai sur l'hygrométrie*), questa temperatura, ridotta in centigradi, non equivale appuntino a 30° C., ma corrisponde probabilmente a qualche cosa di meno. Tenendo poi conto di un eventuale spostamento dello 0, che nei buoni termometri dell'epoca poteva arrivare fino a mezzo grado circa [1], si conclude che la massima temperatura osservata per opera di Saussure a Chamonix fu compresa tra 29° e 30° C.

A questo punto è necessario occuparci delle condizioni termiche generali dell'estate 1788. Qualche lume si può ricavare in proposito dai più vecchi osservatorî della valle del Po. Torino dà pel luglio 1788 una media di 23°,4 C., superiore di 0°,6 alla media generale di luglio nel periodo 1787-1865, in cui le osservazioni furon fatte all'Accademia delle Scienze. Dai dati poi di Milano e di Padova, insieme con quelli di Klagenfurt, Hann dedusse (*Klimatologie*, I), che nel 1788 culminò la fase calda e asciutta del noto ciclo di Brückner.

Saltando ora di piè pari un secolo, si giunge alle osservazioni di Vallot. Nel frattempo, oltre al ritiro dei ghiacciai, un altro elemento deve essere avvenuto, ed avere apportato una modificazione nel clima di Chamonix. Questo è il diboscamento, che dovette essere inevitabile se il piccolo villaggio perduto nelle Alpi si è mutato in una frequentata e ricca villeggiatura estiva. Ma le misure di Hann (loc. cit.), fatte sui boschi dei dintorni

[1] Quando, nel 1822, Pictet riscontrò la graduazione del termometro che da un quarantennio serviva all'osservatorio di Ginevra, verificò appunto uno spostamento di 0°,5 R.

di Vienna, han mostrato che l'influenza del bosco sulla temperatura, massima al mattino ed alla sera, è molto minore nelle ore meridiane, alle quali dobbiamo limitarci per trovare dei termini di confronto colle osservazioni di Saussure. Il confronto poi sarà tanto più attendibile, in quanto che nel 1893, cioè appena un anno dopo le ultime osservazioni di Vallot, culmina di nuovo, secondo le determinazioni di Hann, la fase calda del ciclo di Brückner.

Vallot installò nel 1887 un registratore Richard nel giardino dell'*Hôtel du M. Blanc*, entro l'abitato di Chamonix, a una quota di m. 1035, di soli 6 metri superiore alla quota data da Saussure per la sua osservazione del luglio 1781. A partire dal 1890, il registratore funzionò allo Chalet Vallot, fuori dell'abitato, a una quota di m. 1085. Ritenendo 0°,75 come gradiente medio verticale per Em. della temperatura in estate verso il mezzogiorno, le temperature meridiane osservate dal Vallot nel 1890-91-92 vanno dunque aumentate di circa 0°,4 per renderle comparabili a quelle di Saussure.

Pel 1887 Vallot ha pubblicato solamente la riproduzione dei grafici sperimentali. Tra il 16 luglio e il 12 settembre le massime non raggiunsero mai 30°; superarono 29° il 19 luglio e l' 8 e 9 agosto: quell'estate dovette nei dintorni del M. Bianco essere abbastanza calda se le le anomalie medie di luglio furono di + 2°,3 per Ginevra e + 2°,2 pel G. S. Bernardo, e quelle d'agosto di + 0°,5 per Ginevra e + 0°,7 pel G. S. Bernardo.

Pel 1890 e i due anni seguenti l'A. pubblica i risultati orarî dello spoglio dei diagrammi e le massime e le minime di ciascun giorno. Nel 1890 la temperatura più alta si ha il 18 agosto con 28°; l'estate fu relativamente mite; le anomalie di luglio furono di — 1°,2 per Ginevra, di — 1°,3 pel G. S. Bernardo; quelle di agosto di — 0°,25 e ± 0°,0 per le due località rispettivamente.

Pel 1891 la massima delle massime è di 29°,8 il 15 agosto. Anche questa fu un'estate relativamente mite; anomalie di luglio: — 0°,7 per Ginevra, — 0°,6 pel G. S. Bernardo; anomalie di agosto: — 0°,6 e — 1°,2 rispettivamente

Pel 1892, estate relativamente calda, la massima di agosto fu di 31°,2 il 17; anomalie di luglio: — 0°,7 per Ginevra, + 0°,4 pel G. S. Bernardo; anomalie d'agosto: + 1°,4 e + 1°,8 rispettivamente.

Se è lecito esprimere un giudizio in base ai citati elementi, il ritiro dei ghiacciai effettuatosi durante il secolo XIX non avrebbe dunque sensibilmente influenzato le temperature estive di Chamonix.

3. Passeremo ora a considerare col secondo dei metodi in principio accennati l'anfiteatro glaciale di Zermatt.

Il materiale di studio si prospetta qui nel modo seguente. Zermatt sta in fondo ad una conca incisa nel versante settentrionale dei gruppi del Cervino e del Rosa, ad una quota di m. 1613. Scendono dalle pareti che abbrac-

ciano l'anfiteatro numerosi ghiacciai, una quindicina circa; la linea media delle fronti corre suppergiù a m. 2500; ma alcuni ghiacciai, e fra i maggiori, si abbassano assai più; per esempio, il Gornergletscher ha la fronte a m. 1840; la distanza orizzontale tra Zermatt e le estremità più vicine dei ghiacciai è di 3-4 km. In fondo all'estremità N della conca, là dove questa sbocca nel Vallese, a soli 19 metri più in alto di Zermatt, in posizione più libera e più lontana dal grosso dei ghiacciai, è Grächen. Per entrambe le località de Quervain ha calcolato (*Beitr. z. Geophys.*; 1904) le medie temperature mensili, per le ore 7, 13 e 21, dedotte dal decennio 1891-1900. Dallo stesso decennio e per le stesse ore, sui dati di Zurigo, Lucerna, Altstätten, del Rigi e del Säntis, egli ha pure calcolato i gradienti medî verticali mensili. Data la piccola differenza altimetrica tra Grächen e Zermatt, essi possono perfettamente servire a ridurre al livello di Zermatt le temperature di Grächen.

Limiteremo il confronto tra le due località al periodo aprile-novembre per cui meglio si può parlare di azione refrigeratrice dei ghiacciai. Lo specchietto seguente è diviso in tre parti relative alle ore 7, 13 e 21 rispettivamente. Nella prima orizzontale di ciascuna parte figurano le medie di Zermatt per ogni mese del detto periodo; nella seconda quelle di Grächen ridotte al livello di Zermatt; nella terza le differenze Zermatt-Grächen.

	A	M	G	L	A	S	O	N
	— 0,7	4,2	9,0	10,7	8,9	6,2	1,9	— 2,1
Ore 7	0,1	5,8	10,4	12,1	10,8	7,9	3,4	— 0,1
	— 0,8	— 1,6	— 1,4	— 1,4	— 1,9	— 1,7	— 1,5	— 2,0
	7,3	11,0	15,3	17,7	16,8	14,5	9,1	4,4
Ore 13	7,0	10,4	14,8	17,5	16,6	14,0	8,8	5,0
	+ 0,3	+ 0,6	+ 0,5	+ 0,2	+ 0,2	+ 0,5	+ 0,3	+ 0,6
	1,5	5,3	8,8	10,7	10,2	7,9	3,2	— 1,3
Ore 21	2,3	5,7	10,2	12,3	11,7	9,1	4,2	0,3
	— 0,8	— 0,4	— 1,4	— 1,6	— 1,5	— 1,2	— 1,0	— 1,6

I valori e i segni delle differenze si prestano a qualche considerazione. Che alle 7 ed alle 21 Zermatt sia più fredda di Grächen, ciò può dipendere dalla vicinanza dei ghiacciai, ma vi contribuisce certamente la posizione di Zermatt, più riparata dal sole. Invece a ore 13 Zermatt è più calda di Grächen, eccettuato novembre. Poichè è innegabile che appunto verso quell'ora l'effetto della vicinanza dei ghiacciai deve essere maggiore, a spiegare i valori positivi delle differenze bisogna ricorrere al calore riverberato dalle enormi pareti rocciose ignude circostanti e dal materiale morenico.

Il minore eccesso di Zermatt su Grächen a 13^h si ha in luglio ed agosto, nel qual fatto appare evidente l'influenza termica dei ghiacciai.

Ad ogni modo, tanto le osservazioni di Chamonix come queste ultime di Zermatt, concorrono a mostrare come tale azione dei ghiacciai sia piccola già a qualche km. di distanza dalle loro fronti.

4. Non è perciò da aspettarsi che i gradienti termometrici verticali calcolati in base ad un'alta stazione di vetta e ad un'altra prossima a ghiacciai sian per risultare anomali per difetto. I calcoli fondati sui risultati dell'osservazione confermano questo modo di vedere.

Il gradiente calcolato da Hann (*Met. Zeitschr.*; 1907) sulle osservazioni di Vallot all'osservatorio delle Bosses e a Chamonix non presenta nulla di anormale. Esso ammonta in media (bene inteso per la stagione a cui le osservazioni si riferiscono, e cioè per l'estate) a 0°,62 per Em., mentre in Svizzera è, in media, per giugno di 0°,66, per luglio di 0°,58, per agosto di 0°,60, per l'estate 0°,61. Il più alto valore orario del gradiente Bosses-Chamonix si ha a 14^h ed è di 0°,73, mentre in Svizzera è sempre, nei mesi estivi ed a 13^h, di 0°,76.

Similmente i dati forniti da Alessandri ed Eredia (*Atti della R. Accademia dei Lincei*; 1909) per le estati 1907 e 1908 alla Capanna Margherita sul Roma, e quelli sincroni per Zermatt che si possono avere dagli Annali dell' Ufficio meteorologico svizzero permettono un calcolo analogo del gradiente Capanna-Zermatt.

Per agosto si hanno i seguenti dati medî:

Ore	7	gradiente	di	0°,64
"	13	"	"	0°,82
"	21	"	"	0°.65

Ora il gradiente 0°,82 è precisamente il più alto di quelli calcolati da de Quervain per la Svizzera, e gli risultò appunto per il mese di agosto, e s'intende per le ore 13, nell'intervallo Rigi-Lucerna.

Fisica. — *Sulla birifrangenza della sostanza corticale dei peli animali.* Nota II di A. Pochettino, presentata dal Socio P. Blaserna.

1. La doppia rifrazione accidentale nelle sostanze che presentano nel comportamento elastico deviazioni notevoli dalla legge di Hooke, ha formato oggetto di parecchie ricerche sperimentali [1]; presenta un certo interesse l'esame di questo fenomeno nelle sostanze a struttura nettamente cellulare che, come la sostanza corticale dei peli animali, oltre ad un comportamento elastico anomalo, presentano già allo stato naturale una forte birifrangenza. Nella presente Nota espongo i risultati di alcune osservazioni sulla birifran-

[1] Bjerkén, Wied. Ann., *43*, pag. 808, 1891; Leick, Ann. der Phys., *14*, pag. 139, 1904; Rossi P., Rend. R. Accad. Napoli, nn. 5, 6, 7, 8, 9. 1910.

genza accidentale nella sostanza corticale dei capelli umani (non sottoposti ad alcun trattamento) studiata in rapporto al comportamento elastico.

Il dispositivo usato in queste esperienze è semplice: sul tavolino del microscopio a polarizzazione (munito del compensatore di Babinet) è fissato un piano metallico AB (cm. 4,5 × 11) il quale porta da un lato un sostegno S su cui viene fissata con ceralacca un'estremità del capello; questo poggia poi sulla gola di una carrucoletta *c* e porta all'estremità libera un uncino cui si possono attaccare i pesi tensori P. Poichè coll'allungamento per effetto della tensione vengono a trovarsi di fronte all'obbiettivo del microscopio successivamente punti diversi del capello, si scelsero per l'esame sempre campioni in cui le variazioni della birifrangenza naturale da sezione e sezione, non fossero molto marcate e di essi si studiò la parte mediana dove le variazioni stesse sono in generale meno sensibili. Data la necessità in queste esperienze di operare su capelli integri e con ingrandimenti non molto forti,

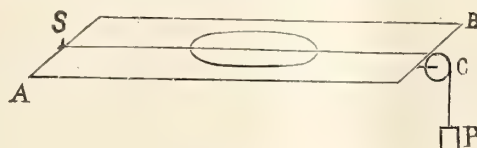



Fig. 1.

non ho potuto studiare separatamente il comportamento della cuticola, della sostanza corticale e del midollo: siccome però l'aspetto delle frange del compensatore è molto simile a quello rappresentato dalla figura della Nota precedente, essendo solo molto maggiore lo spostamento loro in corrispondenza alla sostanza corticale, si può ammettere che la birifrangenza accidentale acquistata dal midollo e dalla cuticola sia trascurabile di fronte a quella assunta dalla sostanza corticale nelle stesse condizioni.

2. Se si sottopone un capello ad una tensione longitudinale. la sua birifrangenza presenta un notevole aumento, quindi: *la birifrangenza accidentale, dovuta ad una tensione longitudinale, è, come quella naturale, positiva.* Questa birifrangenza accidentale varia da campione a campione, cresce però sempre coll'aumentare del peso tensore fino alla rottura:

Peso tensore	Δ_a
70 gramm.	18,2 — 16,7 — 19,7 — 15,1 — 16,9
80 »	22,6 — 22,5 — 21,9
120 »	32,6 — 30,2 — 30,8

Δ_a sta d'ora in avanti a indicare la birifrangenza accidentale (dedotta sottraendo da quella osservata nelle esperienze di tensione quella naturale presentata prima della tensione) espressa in lunghezze d'onda della luce del sodio e riferita allo spessore di 1 mm.

3. Applicando ad un capello una tensione determinata, oppure togliendo il carico tensore ad un capello teso, tanto Δ_a quanto l'allungamento subìto l non raggiungono immediatamente il loro valore definitivo corrispondente al nuovo stato di cose, e l'intervallo di tempo necessario a raggiungere questo valore definitivo, è diverso da campione a campione: però si nota sempre che Δ_a raggiunge il valore finale prima che non l. Riporto qui due esempî, il primo, riferentesi ad un campione pel quale il raggiungimento del valore definitivo si compie molto lentamente, e l'altro ad un campione a raggiungimento sollecito, ambedue in condizioni iniziali sensibilmente eguali. In ambedue gli esempî t indica il tempo, contato: nella prima serie a partire dal momento in cui si applica il peso tensore, nella seconda, dal momento in cui si toglie; l l'allungamento in mm.

I. *Lunghezza iniziale mm.* 176,4

Peso tensore 50 *grammi*

	t = 1′	3′	5′	8′	10′	20′	40′	60′
(1)	Δ_a = 3,7	6,4	7,7	8,7	9,3	10,6	11,3	11,3
	l = 8,8	13,6	16,1	19,4	21,4	28.0	33,6	34,0

Diametro iniziale μ 88,4

Δ *ordinaria* 10,78

	t = 2′	3′	5′	10′	20′	40′	60′
(2)	Δ_a = 3,1	2,8	2,5	2,0	1,4	0,5	0,1
	l = 20,0	17,2	15,1	12,8	10,5	8,4	8,0

II. *Lunghezza iniziale mm.* 174,2 *Diametro iniziale* μ 88,3

Peso tensore 50 *grammi* Δ *ordinaria* 10,85

	t = 2′	3′	4′	5′	15′	30′	50′		2′	3′	30′
(1)	Δ_a = 3,3	4,2	4,4	4,4	4,5	4,4	4,4	(2)	1,6	0,3	0
	l = 24,9	28,8	31,3	32,0	37,1	37,1	37,4		19,3	19,0	15,8

Nota. Calcolando il modulo di trazione E di un capello in corrispondenza a tensioni crescenti si trova che E varia enormemente al variare del carico tensore, diminuendo al crescere di quest'ultimo. Segue un esempio dei risultati ottenuti: P indica il carico tensore in grammi, E_1 il modulo per un capello mai cimentato in antecedenza, E_2 il modulo stesso per un capello antecedentemente sottoposto ad una tensione superiore ai 70 grammi, lasciato quindi in riposo di 24 ore e poi studiato:

P = 10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
E_1 = 271	244	250	183	101	78	46	46	40	44
E_2 = 272	247	104	86	85	81	98	86	91	93

Al crescere della tensione, E diminuisce notevolmente, ma da una certa tensione in poi rimane pressochè costante fino alla rottura del capello; però nei campioni che già

Da questi esempî si noterà il fatto, verificantesi sempre, che i campioni i quali, per un dato carico tensore, assumono una birifrangenza accidentale maggiore, non sono quelli che si allungano maggiormente bensì quelli che raggiungono lo stato definitivo più lentamente. In generale dopo 30′ dall'applicazione di un dato carico tensore si può ritenere che tanto Δ_a quanto l hanno raggiunto il loro valore definitivo corrispondente; dopo un'ora dalla cessazione della tensione si può dire che la birifrangenza accidentale è scomparsa, ma per l'allungamento l le cose vanno diversamente a seconda che il capello è nuovo o venne già precedentemente sottoposto ad una tensione superiore ai 70 grammi e poi lasciato in riposo: nel primo caso, finchè non si superi una tensione, variabile da campione a campione di 50-70 grammi, l'allungamento, cessata la tensione, si riduce sensibilmente a zero in circa quattro ore, mentre, oltrepassato quel limite, una parte dell'allungamento permane definitivamente; nel secondo caso l'allungamento sebbene lentissimamente (in parecchi giorni) scompare del tutto.

4. La birifrangenza accidentale in un capello al quale si faccia subire bruscamente un allungamento dato, non raggiunge subito il suo valore definitivo; anzi il suo andamento col tempo, contato questo dall'istante in cui si effettua l'allungamento, presenta una particolarità interessante. Per esperimentare si procedeva così: disposto il capello sul tavolino a tensione, lo si caricava con un peso tensore capace di dare al capello un allungamento molto maggiore di quello cui si voleva sottoporlo e si impediva la discesa del peso, oltre il limite fissato, con un sostegno posto a distanza atta a dare al capello un allungamento determinato e pressochè istantaneo. Ecco un esempio dei risultati che si ottengono operando in tal modo:

Lunghezza iniziale mm. 182,4. *Allungamento mm.* 52,4. *Δ ordinaria* 10,4.

$t =$	8″	15″	45″	1′	2′	3′	8′	15′	40′
$\Delta_a =$	8,5	8,3	8,0	7,7	7,7	7,6	7,3	7,2	7,2

Nei primi secondi quindi dunque la birifrangenza accidentale presenta un valore nettamente superiore al definitivo che raggiunge in media dopo 15′ circa dall'istante in cui si effettua l'allungamento; questo fatto si è manifestato distintamente in tutte le misure compiute.

---

subirono uno stiramento, la costanza di E comincia a verificarsi a partire da una tensione minore che non in quelli mai cimentati precedentemente.

Il coefficiente σ di Poisson varia molto da campione a campione e presenta un valore medio maggiore nei campioni nuovi che non in quelli già cimentati precedentemente a tensioni superiori ai 70 grammi: in questi ultimi σ varia da 0,14 a 0,37 con una media di 0,28, per i campioni nuovi σ varia da 0,20 a 0,50 con una media di 0,39.

Il carico di rottura varia da 10 a 18 chilogrammi per 1 mm² della sezione primitiva.

5. Vediamo ora come si comporti la birifrangenza acquistata dai capelli per tensione, al crescere della tensione stessa. Considereremo perciò i due rapporti $\frac{\Delta_a}{l/L}$ e $\frac{\Delta_a}{P/s}$ dove L è la lunghezza iniziale del campione studiato, l l'allungamento subìto da questo per effetto della tensione P (in grammi) ed s la sezione del campione (in mm²). Nelle esperienze corrispondenti alla tabella seguente, fra determinazione e determinazione si lasciò un intervallo di tempo di 30′ senza scaricare mai il capello; la serie I si riferisce a capelli mai stati tesi precedentemente, la serie II a capelli precedentemente sottoposti a tensioni superiori a 70 grammi e poi lasciati in riposo per alcuni giorni:

		P = 10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
I	$\frac{\Delta_a}{l/L}$ =	71	73	71	45	30	31	31	29	32	29
	$\frac{\Delta_a}{P/s}$ =	389	391	381	393	527	829	875	1157	1162	1178
II	$\frac{\Delta_a}{l/L}$ =	57	56	51	52	58	54	52	57	58	55
	$\frac{\Delta_a}{P/s}$ =	388	387	403	554	731	721	766	744	772	748

Dall'esame di questa tabella rileviamo che, mentre il rapporto $\frac{\Delta_a}{l/L}$ si mantiene pressochè costante per i capelli precedentemente sottoposti a tensioni, subisce, per quelli nuovi, una notevole diminuzione per una tensione fra i 30 e i 50 grammi per poi rimanere costante fino alla rottura del capello. Il rapporto $\frac{\Delta_a}{P/s}$ si mantiene costante fino ad una tensione di 40 gr. pei capelli nuovi e di 20 grammi per quelli già sottoposti a tensione e poi cresce in ambedue i casi col crescere della tensione, più rapidamente però in quelli nuovi.

6. Se si cimentano i capelli a tensioni dapprima crescenti e poi successivamente decrescenti, il rapporto $\frac{\Delta_a}{e/L}$ presenta nella seconda metà del ciclo, valori inferiori a quelli assunti nella prima metà qualunque siano i campioni studiati; ciò può vedersi dai due esempî che qui riporto fra le varie serie eseguite:

	P = 10	20	30	40	50	60	50	40	30	20	10	0	
$\frac{\Delta_a}{l/L}$	= 59	59	55	55	50	54	53	45	38	37	23	18	campioni stirati
»	= 79	77	79	53	47	45	41	41	39	39	32	27	» nuovi

Questo sta a significare che nella seconda metà del ciclo, Δ_a segue le variazioni del peso tensore più rapidamente che non l.

A chiarire meglio l'andamento di Δ_a e di l in un ciclo completo di tensioni, riporto qui un esempio di un ciclo intero per un campione mai cimentato, avvertendo che fra misura e misura si lasciò sempre un intervallo di 30′ senza scaricare mai il capello:

P =	10	20	30	40	50	60	50	40	30	20	10	0
Δ_a =	0,2	0,6	1,2	2,6	5,7	8,8	8,3	7,5	6,2	4,6	3,0	1,3
l =	0,8	2,3	6,1	13,3	23,2	32,5	31,6	30,1	28,6	26,2	22,1	14,4

La figura qui annessa consente un esame più rapido dell'andamento di Δ_a e di l: sulle ascisse sono riportati i valori del peso tensore (1 div. = 10 gr.), sulle ordinate sono riportati i valori di Δ_a (1 div. = 1 λ_D) e gli allungamenti l (1 div. = 8 mm.) la curva intiera si riferisce a Δ_a, quella tratteggiata a l; si scorge così subito che nella 2ª metà del ciclo Δ_a diminuisce più rapidamente di l.

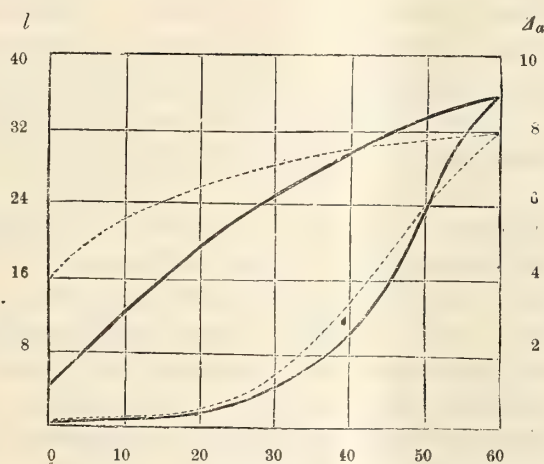



Fig. 2.

Concludendo:

1) la birifrangenza accidentale che nei capelli umani, causa una tensione longitudinale, si sovrappone a quella naturale, è, come questa, positiva e può raggiungere, se riferita allo spessore di un millimetro di sostanza attraversata dalla luce, il valore di 30 λ_D e più;

2) se si sottopone un capello ad una determinata tensione, il rapporto fra la birifrangenza acquistata e l'allungamento subìto, si mantiene costante per circa 10′ dall'applicazione della tensione, poi diminuisce, e infine, al di là dei 40′, rimane costante: nei primi istanti dunque Δ_a ed l crescono proporzionalmente fra di loro, poi l'accrescimento di l si fa più forte di quello

Δ_a finchè Δ_a ed l rimangono costanti ambedue. Togliendo la tensione, il rapporto suddetto cresce fino a 5′ dall'istante della soppressione della tensione, poi diminuisce rapidamente: nei primi istanti dunque Δ_a diminuisce più lentamente di l, poi molto più rapidamente;

3) se si produce bruscamente in un capello un allungamento determinato, la birifrangenza accidentale assume, nei primi secondi, un valore maggiore del definitivo che raggiunge poi in capo a circa 15′. Questo fenomono potrebbe esser dovuto alla struttura della sostanza corticale del capello e spiegarsi ammettendo che parte almeno della birifrangenza accidentale prodotta da una tensione longitudinale, sia dovuta ad un accostamento delle lamelle cheratinizzate o delle fibrille che uniscono il protoplasma dei varî elementi costituenti la sostanza corticale e ne fanno parte integrante (¹): le lamelle o le fibrille per effetto della tensione brusca dapprima si accostano notevolmente, poi, come per una specie di rilasciamento, la loro distanza mutua cresce leggermente e quindi la birifrangenza accidentale diminuisce;

4) sottoponendo un capello a tensioni crescenti, la birifrangenza accidentale si mantiene sensibilmente proporzionale agli allungamenti nei campioni precedentemente sottoposti ad una tensione superiore ai 70 grammi; nei campioni nuovi questa proporzionalità si manifesta per tensioni fra 10 e 30 grammi e fra 50 e 60 grammi, per tensioni fra 30 e 50 grammi il crescere dell'allungamento è più forte che non quello della birifrangenza accidentale;

5) la birifrangenza accidentale prodotta da un determinato carico tensore per unità di superficie di sezione, è proporzionale a questo per carichi relativamente piccoli (fino a 300 grammi per mm^2 di sezione per i capelli già stirati, e fino a 600 grammi per i nuovi), poi cresce più rapidamente del carico tensore per unità di superficie della sezione per ambedue le specie di campioni;

6) se si sottopone un capello ad un ciclo completo di tensioni, prima successivamente crescenti e poi decrescenti si nota, nella seconda metà del ciclo, che la birifrangenza accidentale segue le variazioni del carico più rapidamente che non l'allungamento e non si riduce a zero coll'annullarsi del carico, se non dopo un certo tempo, in generale non superiore a tre ore. Una buona parte dell'allungamento nei capelli nuovi permane invece definitivamente; in quelli già stirati scompare solo dopo almeno dodici ore. Questa birifrangenza accidentale residua, di comportamento affatto diverso dall'allungamento, potrebbe esser dovuta ad uno spostamento delle lamelle o delle fibrille già ricordate: sotto l'azione del carico tensore le lamelle e le fibrille si accostano fra di loro, diminuendo così lo spessore degli straterelli d'aria interposti, e non riacquistano la loro posizione primitiva se non dopo un certo tempo dall'annullamento del carico tensore e ciò indipendentemente dall'allungamento subìto dal campione.

(¹) Vedi Nota precedente.

Chimica. — *Torimolibdati.* Nota di G. A. BARBIERI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Composti del nichel monovalente.* Nota II, di I. BELLUCCI ed R. CORELLI [1], presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In prosecuzione di quanto abbiamo esposto nella Nota precedente sullo stesso argomento [2] prendiamo qui in esame il secondo metodo analitico impiegato dal Moore per stabilire il grado di ossidazione del nichel nella soluzione rossa cianurata.

II. *Determinazione gasometrica dell'ossigeno assorbito.* — Introducendo la soluzione rossa ridotta in una buretta contenente ossigeno ed agitando, Moore ha determinato il volume di gas che quella consuma per ritornare al primitivo colore giallognolo del nichelocianuro $NiCy_4K_2$. Riferendosi ad un grammo-atomo di nichel (gr. 58,7) Moore ha trovato i seguenti risultati:

	Trovato					Calcolato per	
	I	II	III	IV	V	Ni X	Ni_3X_2 (Moore)
O	10,61	10,42	10,77	10,51	10,48	8	10,66

I valori trovati dal Moore e qui riportati sono notevolmente superiori a quelli da lui ottenuti col metodo argentico (media: gr. 9,26 di ossigeno) ed in realtà ben concordanti col consumo di ossigeno richiesto dalla formola Ni_3X_2 ammessa appunto da tale autore.

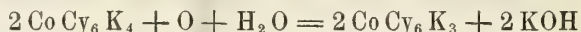
Tali determinazioni gasometriche presentano però una grave causa di errore sfuggita al Moore, per cui non possono prestarsi allo scopo a cui questi le aveva destinate. È necessario che ci soffermiamo brevemente per delucidare questo punto.

Prendiamo di mira il comportamento che offrono di fronte all'ossigeno gasoso alcuni cianosali di altri metalli, facilmente ossidabili all'aria a somiglianza del cianosale rosso del nichel di cui ci stiamo occupando, e fissiamo senz'altro le idee sul cobalto-cianuro potassico $CoCy_6K_4$. Questo sale per

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

[2] Vedi questi Rendiconti, fascicolo precedente, pag. 603.

trasformarsi in cobalti-cianuro $Co\,Cy_6\,K_3$ dovrebbe consumare per ogni grammi-molecola un grammi-equivalente di ossigeno gasoso, giusta l'equazione:

$$2\,Co\,Cy_6\,K_4 + O + H_2O = 2\,Co\,Cy_6\,K_3 + 2\,KOH$$

In una brevissima Nota, pubblicata contemporaneamente alle sue ricerche intorno alla riduzione del nichelocianuro, lo stesso Moore [1] per primo ha osservato che per tale ossidazione viene invece assorbita una quantità di ossigeno gasoso superiore a quella teorica. Riferendosi ad un grammi-atomo di cobalto (gr. 59) egli ottenne infatti i seguenti valori:

	Trovato			Calcolato per $Co\,X_2$
Ossigeno	10,72	10,65	10,74	8

Moore ha inoltre notato che la quantità di ossigeno assorbita da una soluzione di cobalto-cianuro è variabile ed aumenta, se vi è presente un eccesso di alcali, fino ad un massimo da lui osservato in gr. 13,72 per un grammi-atomo di cobalto. Osservò anche che la soluzione del cobalto-cianuro, dopo l'ossidazione, svolgeva per riscaldamento ossigeno, concludendo che in tale processo probabilmente si formava insieme all'ordinario cobalti cianuro $Co\,Cy\,K_3$, un cobalti-cianuro, più labile, di forma superiore a quella $Co\,X_3$.

Il comportamento del cobalto-cianuro potassico di fronte all'ossigeno gasoso è stato più tardi ripreso in esame da Manchot ed Herzog [2], i quali sono giunti a stabilire che l'assorbimento dell'ossigeno può spingersi anche al disopra di quanto aveva trovato Moore, e precisamente fino ad un grammi-atomo di ossigeno per una grammi-molecola di cobalto-cianuro, cioè fino al doppio della quantità teorica richiesta per l'ossidazione a cobalti-cianuro. Questi AA. fecero in pari tempo l'interessante constatazione che nella soluzione del cobalti-cianuro, dopo l'assorbimento dell'ossigeno gasoso, vi era *presenza di acqua ossigenata*, in quantità variabile a seconda della velocità con cui si era compiuto il processo d'ossidazione. Rimaneva in tal modo chiarito il consumo di ossigeno al disopra della quantità teorica.

Noi abbiamo ripetuto le prove gasometriche eseguite dal Moore facendo assorbire ossigeno gasoso dalla soluzione rossa cianurata del nichel ed abbiamo constatato realmente assorbimenti di ossigeno superiori al rapporto di un grammo-equivalente di ossigeno per un grammo-atomo di nichel; però nella soluzione, che ha assorbito ossigeno, abbiamo riscontrato nettissima la *presenza di acqua ossigenata.*

In perfetta analogia col comportamento notato da Manchot ed Herzog (loc. cit.) per il cobalto-cianuro, anche nel nostro caso la quantità di acqua ossigenata che si forma è sovratutto in funzione della velocità con cui si

(1) Chemical News, *68*, 295 (1893).
(2) Ber., *33*, 1742 (1900).

compie l'ossidazione (vale a dire a seconda che si agiti o no la soluzione rossa nell'atmosfera di ossigeno).

Non crediamo qui opportuno di fermarci a ricordare le interpretazioni che si son date finora per spiegare questa formazione dell'acqua ossigenata nel caso del cobalto-cianuro [1] ed in casi consimili; per il nostro scopo è sufficiente aver dimostrato che anche la soluzione rossa del nichel subisce un processo di perossidazione più o meno intensa per opera dell'ossigeno gasoso, e quindi perde ogni valore una determinazione ossidimetrica basata, come ha fatto il Moore, sopra questo metodo.

È in verità strano che Moore, il quale è stato il primo a notare lo straordinario assorbimento di ossigeno gasoso da parte del cobalto-cianuro $Co\,Cy_6\,K_4$, non abbia pensato che qualcosa di simile poteva accadere nel caso del nichelocianuro, e così, come egli era giunto ad ammettere la formazione parziale di un cobalti-cianuro superiore alla forma $Co\,X_3$, ben poteva supporre, per l'intima analogia delle due reazioni, la formazione parziale di un nichelocianuro superiore alla formola $Ni\,X_2$, senza ricorrere ad abbassare il grado di ossidazione del nichel ad $Ni_3\,X_2$, cioè al disotto della forma monovalente.

Con quanto abbiamo sopra esposto appaiono dunque ben chiare le cause per cui non può accettarsi la formola $Ni_3\,X_2$ stabilita dal Moore.

Ci siamo quindi messi alla ricerca di altri metodi ossidimetrici che potessero dare una sicura misura dello stato di ossidazione che possiede il nichel nella soluzione rossa cianurata e diamo appunto qui sotto un ragguaglio di quelli da noi prescelti.

I. Per un'antica osservazione di Zwenger [2] è noto che le soluzioni di cobalto-cianuro $Co\,Cy_6\,K_4$, specialmente concentrate, lasciano lentamente svolgere idrogeno anche a temperatura ordinaria.

Manchot ed Herzog (loc. cit.) hanno determinato quantitativamente l'idrogeno che si svolge in questo processo ed hanno trovato che per una grammi-molecola di $Co\,Cy_6\,K_4$ si svolge una quantità d'idrogeno corrispondente ad un grammi-atomo, secondo l'equazione:

$$2\,Co\,Cy_6\,K_4 + 2\,H_2O = 2\,Co\,Cy_6\,K_3 + 2\,KOH + H_2$$

in completo accordo col passaggio del cobalto dalla forma bivalente alla trivalente.

La soluzione rossa proveniente dal nichelocianuro svolge parimenti idrogeno anche a temperatura ordinaria, dando in maniera più intensa lo stesso

(1) Manchot ed Herzog, Zeit. anorg., *27*, 397 (1901); Engler, B. 33, 1097. Vedi anche una recentissima Nota di Colin e Sénéchal [Compt. Rend., *156*, 625 (1913)] *sulla ossidazione dei complessi cobalto-organici*.

(2) Annalen, *62*, 163 (1847).

fenomeno offerto dal cobalto-cianuro; riscaldando a lungo in atmosfera inerte, lo sviluppo d'idrogeno diventa più rapido e termina con la scomparsa del colorito rosso della soluzione.

Approfittando di ciò noi abbiamo misurato la quantità d'idrogeno che poteva svolgersi a caldo da un determinato volume della soluzione rossa del nichel, ed abbiamo adoperato a tale scopo una disposizione simile a quella Schultze-Tiemann per la determinazione gas-volumetrica dell'acido nitrico, avendo naturalmente cura che la soluzione rossa in esame non venisse mai a contatto con l'aria atmosferica. La soluzione rossa (10 cc. per ogni esperienza) si faceva gocciolare sopra una massa notevole di acqua in ebollizione (circa $^1/_2$ litro). Nelle prove da noi eseguite, pur essendo il processo di ossidazione molto più celere perchè in soluzione diluita, per la completa scomparsa del colore rosso è occorsa un'ebollizione di $^3/_4$ d'ora, come presso a poco hanno trovato Manchot ed Herzog necessario per l'identica ossidazione del cobalto-cianuro.

Vennero da noi eseguite due prove, impiegando rispettivamente 10 cm. di una soluzione rossa, contenente gr. 0,009041 di nichel per cmc.:

	I	II	Calcolato per Ni X
Idrogeno (a 0° e 760 mm.)	cc. 17,8	cc. 17,6	cc. 17,14

Le quantità d'idrogeno svoltesi concordano con quelle richieste per il passaggio da Ni X ad NiX_2 e costituiscono una prima prova che nella soluzione rossa è contenuto un composto del nichel monovalente.

II. Dalle determinazioni ossidimetriche che potevano compiersi sulla soluzione rossa ridotta erano naturalmente da escludersi tutte quelle che avrebbero spinto l'ossidazione anche all'acido cianidrico, come ad es. le ossidazioni con soluzioni titolate di $KMnO_4$, $Cr_2O_7K_2$, ecc.

Corrisponde molto bene allo scopo una soluzione di jodio, che mentre ossida istantaneamente la soluzione rossa, rimane col titolo inalterato, nelle condizioni da noi sperimentate, tanto in presenza del nichelocianuro $NiCy_4K_2$, come del cianuro potassico.

Abbiamo infatti eseguito determinazioni ossidimetriche adoperando una soluzione decinormale di jodio.

La soluzione rossa ridotta si faceva scolare entro un eccesso della soluzione di jodio; agitando, istantaneamente il liquido diveniva incoloro; si acidificava con acido cloridrico diluito, e si titolava quindi l'eccesso di jodio con soluzione di tiosolfato. Al termine della determinazione rimaneva in sospensione il cianuro nicheloso $NiCy_2$ in piccoli fiocchi verde-pallido.

Per ogni saggio venivano impiegati cc. 10 di soluzione rossa; le concentrazioni delle soluzioni iniziali di nichelocianuro $NiCy_4K_2$, preparate le une indipendentemente dalle altre, oscillavano tra il 2 % ed il 5 %.

a)

Soluz. di $NiCy_4K_2$ (circa al 2 %) contenente gr. 0,004201 Ni per cc.

	Trovato I	II	III	IV	Calcolato per NiX
Ossigeno	0,00592	0,00575	0,00575	0,00588	0,00572
riferendosi ad un grammi-atomo di Ni:					
Ossigeno	8,27	8,03	8,03	8,21	8

b)

Soluz. di $NiCy_4K_2$ (circa al 4 %) contenente gr. 0,008672 Ni per cc.

	Trovato I	II	III	IV	Calcolato per NiX
Ossigeno	0,01152	0,01150	0,01154	0,01154	0,01182
riferendosi ad un grammi-atomo di Ni:					
Ossigeno	7,8	7,78	7,81	7,81	8

c)

Soluz. di $NiCy_4K_2$ (circa al 5 %) contenente gr. 0,01070 Ni per cc.

	Trovato I	II	Calcolato per NiX
Ossigeno	0,01441	0,01441	0,01458
riferendosi ad un grammi-atomo di Ni:			
Ossigeno	7,91	7,91	8

I risultati ottenuti nelle determinazioni jodometriche ora riportate dimostrano chiaramente che nella soluzione rossa è contenuto un composto del nichel monovalente, in accordo colle precedenti determinazioni dell'idrogeno.

III. Abbiamo voluto controllare queste determinazioni jodometriche anche con dosaggi ossidimetrici eseguiti per mezzo di una soluzione titolata di acqua ossigenata.

Si aggiungeva la soluzione rossa all'acqua ossigenata a titolo noto e si dosava l'eccesso di quest'ultima jodometricamente. Va notato che a temperatura ordinaria l'acqua ossigenata diluita non ossida la soluzione rossa con la rapidità istantanea dello jodio, ma occorre per far scomparire il colorito rosso di agitare un poco.

Soluz. di $NiCy_4K_2$ (circa al 4 %) contenente gr. 0,008672 Ni per cc.

	Trovato I	II	Calcolato per NiX
Ossigeno	0,01168	0,01146	0,01182
riferendosi ad un grammi-atomo di Ni:			
Ossigeno	7,90	7,75	8

*
* *

Data la concordanza dei risultati ottenuti coi tre metodi analitici ora ricordati, ci è sembrato superfluo istituire in proposito altre determinazioni analitiche.

Da quanto finora abbiamo esposto risulta nettamente provato che nella soluzione rossa derivante dalla riduzione del nichelocianuro $Ni\,Cy_4\,K_2$ esiste un composto, o meglio un cianosale del nichel monovalente; è avvenuto cioè in tale processo di riduzione il passaggio da un cianosale (giallo) del nichel bivalente ad un cianosale (rosso) del nichel monovalente. Siamo già riusciti ad isolare quest'ultimo ed a stabilirne la formola, come riferiremo in una prossima Nota.

Chimica. — *Sui composti di sali idrati con basi organiche (Ditionati, solfati, tiosolfati).* Nota di F. Calzolari, presentata dal Socio G. Ciamician.

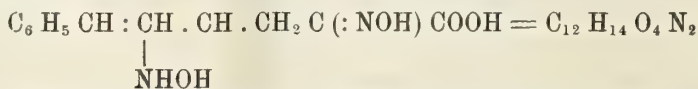
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azione dell'idrossilamina sui chetoni del tipo* R . CH : CH . CH : CH . CO R. Nota V di R. Ciusa e G. B. Bernardis, presentata dal Socio G. Ciamician [1].

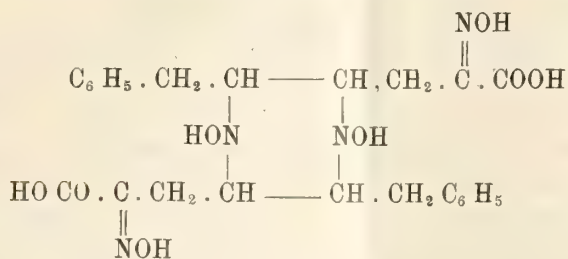
Per azione del cloridrato di idrossilamina sull'etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico

$$C_6\,H_5\,CH : CH\,.\,CH : CH\,.\,CO\,COO\,C_2\,H_5$$

in presenza di acetato sodico, uno di noi ottenne una sostanza $C_{26}\,H_{34}\,O_9\,N_4$ fondente a 213° che non riduceva il liquore di Fehling [1]. Avendo ora ripreso lo studio della reazione, abbiamo potuto constatare che la sostanza in questione contiene una mol. d'alcool di cristallizzazione: inoltre non assorbe bromo, non reagisce con la benzaldeide e si scioglie come la diossima negli alcali in un liquido incolore. Mettendo in evidenza l'alcool di cristallizzazione si vede che la sostanza $C_{26}\,H_{34}\,O_9\,N_4 = C_{24}\,H_{28}\,O_8\,N_4\,.\,C_2\,H_5\,OH$ è formata da due molecole di idrossilaminossima dell'acido cinnamilidenpiruvico

$$\begin{array}{l} C_6\,H_5\,CH : CH\,.\,CH\,.\,CH_2\,C\,(:NOH)\,COOH = C_{12}\,H_{14}\,O_4\,N_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad\;\; NHOH \end{array}$$

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale dell'Università di Bologna.
[2] Questi Rendiconti, XIX, 2°, 58; Gazz. Chim. Ital., XLI, 1°.

unite assieme in modo da saturare reciprocamente i doppi legami.

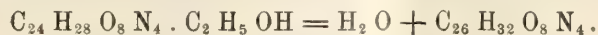
$$\begin{array}{ccccc} & & & & NOH \\ & & & & \Vert \\ C_6H_5 \,.\, CH_2 \,.\, CH & \text{——} & CH \,.\, CH_2 \,.\, & & C \,.\, COOH \\ | & & | & & \\ HON & & NOH & & \\ | & & | & & \\ HO\,CO \,.\, C \,.\, CH_2 \,.\, CH & \text{——} & CH \,.\, CH_2\, C_6H_5 & & \\ \Vert & & & & \\ NOH & & & & \end{array}$$

La sostanza dà poi assai facilmente un sale di rame poco solubile, verde-pomo, ed una colorazione rosso-ciliegia coi sali ferrici. Tale contegno ricorda quello degli acidi idrossamici: la sostanza però che non reagisce ulteriormente con fenil- e p-nitrofenilidrazina, non contiene più gruppi chetonici liberi ed è quindi da considerarsi come un α-isonitrosoacido. Ora si può comprendere assai bene come un acido idrossamico ed un α-isonitrosoacido abbiano un contegno analogo in quanto si riferisce alla formazione di sali complessi.

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ -C = NOH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} OH \\ | \\ -C = O \\ | \\ -C = NOH \end{array}$$

L'ossima dell'acido piruvico dà infatti un sale di rame e la colorazione rosso-ciliegia coi sali ferrici: questo contegno dell'acido isonitrosopropionico era noto, ma non ci risulta che sia mai stato messo a confronto con quello degli acidi idrossamici. In generale, dunque, la colorazione rossa coi sali ferrici e la formazione di un sale di rame, è provativo per un acido idrossamico: in qualche caso, come in questo degli acidi chetonici, non è però sufficiente.

La sostanza $C_{24}H_{28}O_8N_4 \,.\, C_2H_5OH$ per azione del carbonato sodico fornisce *immediatamente* un sale sodico $C_{24}H_{26}O_8N_4Na_2$ insolubile in acqua fredda. Da questo sale sodico per trattamento con un acido si ottiene una sostanza $C_{24}H_{28}O_8N_4$ che non è capace di addizionarsi all'alcool e fonde a 205°. Evidentemente nella salificazione e per azione dell'acido la sostanza di partenza si isomerizza: ammessa la formula data più sopra sono possibili secondo la teoria di Hantzsch e Werner quattro diossime isomere. Anche questa sostanza $C_{24}H_{28}O_4N_4$ fondente a 205° non riduce il Fehling come il suo isomero, non assorbe bromo non reagisce con la benzaldeide nè con la fenilidrazina, e dà le reazioni degli acidi idrossamici.

La sostanza $C_{24}H_{28}O_8N_4 \,.\, C_2H_5OH$ per ebullizione con acido solforico diluito in massima parte si scompone: in piccola parte però fornisce l'*etere etilico*

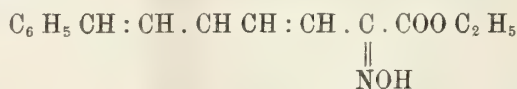
$$C_{24}H_{28}O_8N_4 \,.\, C_2H_5OH = H_2O + C_{26}H_{32}O_8N_4 \,.$$

Ciò si può spiegare assai facilmente data la grande facilità con la quale gli acidi chetonici e tutti i loro derivati si eterificano.

Questo etere etilico fonde a 207°, si scioglie negli alcali in un liquido incoloro, è insolubile nel carbonato sodico a freddo, a contatto del quale fornisce un sale sodico insolubile, non riduce il liquore di Fehling, non assorbe bromo e dà le reazioni degli acidi idrossamici.

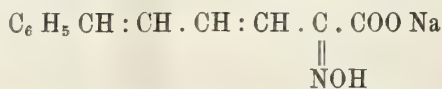
Nella reazione fra cloridrato di idrossilamina e etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico in presenza di acetato sodico si ottiene oltre alla sostanza fondamentale $C_{24}H_{28}O_8N_4 . C_2H_5OH$, un sale sodico pochissimo solubile in acqua $C_{26}H_{31}O_8N_4Na$ che rimane sul filtro assieme col cloruro sodico. Sciolto in acqua calda e trattato con acido solforico diluito fornisce un isomero dell'etere etilico su accennato $C_{26}H_{38}O_8N_4$ (fondente a 207°) che si ottiene per azione dell'acido solforico diluito all'ebullizione sulla sostanza fondamentale $C_{24}H_{28}O_8N_4 . C_2H_5OH$.

Questo etere etilico $C_{26}H_{34}O_8N_4$ fonde a 198°; e come il suo isomero, del quale è molto più solubile in alcool, si scioglie negli alcali in un liquido incoloro, dà le reazioni degli acidi idrossamici, non riduce a freddo il liquore di Fehling, non assorbe bromo. Dovrà ammettersi anche per questo etere una costituzione analoga a quella del suo isomero. L'isomeria potrà dipendere o dai doppi legami carbonio-azoto, oppure dal diverso modo con cui si addizionano le due molecole dell'idrossilaminossima dell'acido cinnamilidenpiruvico.

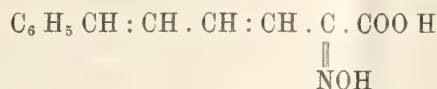
Dall'acqua madre della reazione, oltre a nuove quantità della sostanza $C_{24}H_{18}O_8N_4 . C_2H_5OH$, si ottiene una nuova sostanza, fondente a 181°, $C_{14}H_{16}O_3N$, la quale altro non è che l'ossima dell'etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico

$$C_6H_5CH : CH . CH CH : CH . \underset{\underset{NOH}{\parallel}}{C} . COO C_2H_5$$

La stessa sostanza, si ottiene pure come unico prodotto della reazione fra cloridrato di idrossilamina e l'etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico senza aggiunta di acetato sodico. Ciò sta in accordo con quanto ho già fatto osservare nelle Note precedenti, che la presenza di un acido minerale libero impedisce la formazione della idrossilaminossima.

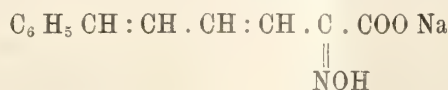
Nella Nota precedente (loc. cit.) fu studiata l'azione del cloridrato di idrossilamina sul sale sodico dell'acido cinnamilidenpiruvico: si ottiene in questo caso il sale sodico dell'ossima dell'acido cinnamilidenpiruvico; e dalle acque madri si ha per aggiunta di potassa il nitrile dell'acido cinnamilidenacetico. In presenza di acetato sodico si ottiene ugualmente il sale sodico

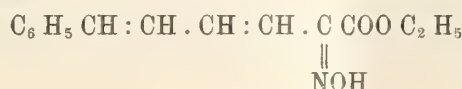
$$C_6H_5CH : CH . CH : CH . \underset{\underset{NOH}{\parallel}}{C} . COO Na$$

non fu osservata la formazione di alcuna idrossilaminossima.

Da questo sale sodico, per azione dell'acido solforico diluito, si ha l'acido corrispondente *ac.cinnamiliden-α-isonitrosopropionico*

$$C_6H_5CH:CH.CH:CH.\underset{\underset{NOH}{\parallel}}{C}.COOH$$

che cristallizza con $^1/_2$ mol. d'acqua e che, come l'ossima dell'acido piruvico, fornisce un sale di rame verde-pomo poco solubile, e dà coi sali ferrici una colorazione rosso-ciliegia.

Per azione dell'acido cloridrico alcoolico sul suddetto sale sodico

$$C_6H_5CH:CH.CH:CH.\underset{\underset{NOH}{\parallel}}{C}.COONa$$

si ottiene il corrispondente etere etilico

$$C_6H_5CH:CH.CH:CH.\underset{\underset{NOH}{\parallel}}{C}COOC_2H_5$$

fondente a 181° che si ottiene pure: *a)* (come già si disse) come unico prodotto nella reazione fra cloridrato di idrossilamina e etere etilico dell'acido cinnamilidenpiruvico; *b)* come prodotto secondario quando nella reazione si intervenga con acetato sodico; *c)* quando si faccia agire sull'acido cinnamilidenpiruvico il cloridrato di idrossilamina in soluzione alcoolica.

Queste ricerche saranno continuate.

Chimica. — *Idrogenazione dell'acido santoninico. Una biidrosantonina* (1). Nota II di Guido Cusmano, presentata dal Socio A. Angeli.

L'idrogenazione catalitica della santonina è stata contemporaneamente eseguita da parecchi sperimentatori. Da Wienhaus e v. Oettingen (2), da Wedekind e Beniers (3), da Bargellini (4), e da Rimini e Iona (5), facendo agire l'idrogeno, in presenza di nero di palladio sulla santonina sciolta o sospesa nell'alcool o nell'acetone; da me (6), facendo agire l'idrogeno in pre-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale del R. Istituto di Studî superiori in Firenze.

(2) Ann. *397*, 219 [1913].

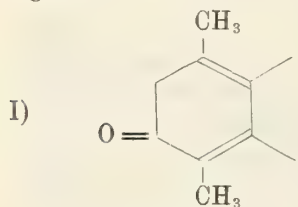
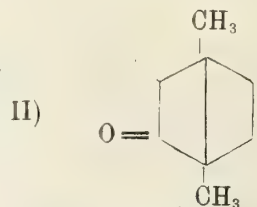
(3) Ibid., pag. 246.

(4) Rend. Acc. Lincei, XXII, 5ª, I, 443 [1913].

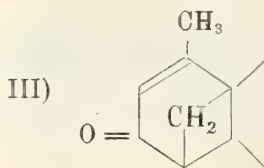
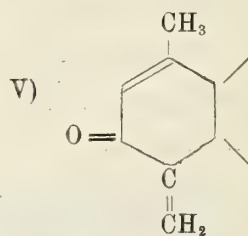
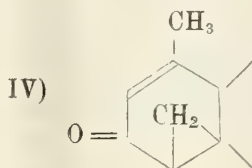
(5) Rendiconti Soc. ch. it., *52*, 1913.

(6) Rend. Acc. Lincei, XXII, 5ª, I. 507.

senza di nero di platino, sopra il santoninato di sodio in soluzione acquosa. Rimini e Iona operano solamente con eccesso d'idrogeno e ottengono una tetraidrosantonina; Wienhaus e v. Oettingen, Wedekind e Beniers, interrompendo la riduzione dopo l'assorbimento di due atomi d'idrogeno per una molecola di santonina, constatano che parte di questa rimane inalterata e parte addiziona quattro atomi d'idrogeno. Da esperienze di riduzione parziale, invece, Bargellini e lo scrivente, oltre a santonina e a tetraidrosantonina, ricavano il primo una biidrosantonina, che dall'alcool acquoso cristallizza in laminette madreperlacee con p. f. a 148-150° e il secondo, ancora una biidrosantonina, che dall'alcool acquoso cristallizza in aghi fusibili a 99 gradi.

La presenza di tali composti biidrogenati fra i prodotti della riduzione della santonina, modifica essenzialmente le conclusioni sulla struttura di questa, che Wienhaus e v. Oettingen traggono, fondandosi principalmente, sulla formazione esclusiva di tetraidrosantonina. Gli Autori, tra le formole in varî tempi proposte per la santonina, prendono in considerazione le cinque seguenti:

I) CH_3 / O= / CH_3
Cannizzaro e Gucci
1892

II) CH_3 / O= / CH_3
Cannizzaro e Andreocci 1892-93
Francesconi 1899

III) CH_3 / O= / CH_2

IV) CH_3 / O= / CH_2

Angeli e Marino 1907

V) CH_3 / O= / C / CH_2
Francesconi e Cusmano
1908

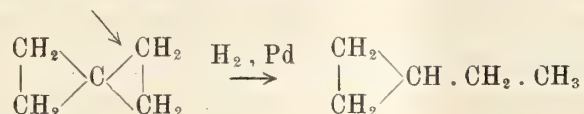
Scartano le formole II, III e IV, perchè nella riduzione catalitica a temperatura ordinaria del sabinene e del tujene da un lato, della canfora, del fencone, pinene, canfene dall'altro, non si rompono i legami diagonali o i ponti. Scartano la V, non sembrando loro d'accordo con il fatto che si può riavere inalterata la santonina da un suo prodotto d'addizione con acido cloridrico, molto instabile [1]. La scelta cade sulla formola I, la quale con

[1] Tale prodotto si trasforma rapidamente in un derivato della desmotroposantonina. (Gazz. ch. it., *38*, II, 101 [1908].

il suo sistema coniugato di doppi legami spiegherebbe [1] come, nelle condizioni di una riduzione parziale, si trovi solamente tetraidrosantonina accanto a santonina inalterata. Difatti, Paal e Goes e Schöninger [2] hanno osservato che la riduzione graduale di una sostanza due volte non satura avviene allorquando i doppi legami non formano sistema coniugato; nel caso contrario, dopo l'assorbimento di due atomi d'idrogeno, si trova che una metà della sostanza è rimasta inalterata e l'altra si è ridotta completamente.

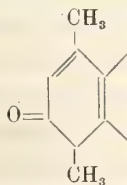
Ora, con la scoperta delle biidrosantonine, l'applicazione della regola di Paal conduce a conclusioni opposte a quelle di Wienhaus e von Oettingen, cioè ad escludere per la santonina due doppî legami coniugati.

Del resto non mi sembra che, al presente stato delle ricerche sulla idrogenazione catalitica, si possano direttamente applicare i risultati di essa all'indagine della struttura di una sostanza. Se con tale nuovo sistema di riduzione, in molti casi non si è avuta l'apertura di nuclei, tuttavia comincia ad apparire qualche esempio, in cui tale reazione si è resa possibile. Zelinsky [3], usando come catalizzatore nero di palladio, a freddo e quantitativamente ha trasformato lo spirociclano in etiltrimetilene:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \xrightarrow{H_2\,,\,Pd} \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,CH_3$$

D'altra parte, durante la riduzione è possibile che una sostanza si trasformi in un isomero. Ancora Zelinsky [4] ha osservato questo fatto nel caso del pinene con palladio e idrogeno, e Willstaetter e Heidelberger [5] lo hanno osservato per il ciclo-octatetrane in presenza di nero di platino e idrogeno.

Non è inverosimile che tale isomerizzazione avvenga anche per la santonina. Forse, la relativa difficoltà a separare il prodotto intermedio di riduzione, è da ascrivere al formarsi di un doppio legame, che rende il prodotto stesso atto ad assorbire velocemente l'idrogeno.

[1] La medesima spiegazione darebbe la formola

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ \text{(anello esagonale)} \\ O= \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

proposta da Bargellini nel 1907 (R. Acc. dei Lincei, XVI, 5ª, II, 252).

[2] Berichte, *45*, 2221 [1912].

[3] Berichte, *46*, 168 [1913].

[4] Berichte, *44*, 2782 [1911].

[5] Ibid., *46*, 517 [1913].

Biidrosantonina.

A quanto fu detto intorno a questa sostanza nella Nota preliminare [1] aggiungo alcuni altri dati.

Fatta cristallizzare lentamente da alcool acquoso, o da miscugli di etere etilico e benzina del petrolio forma ciuffi di prismi lunghi alcuni millimetri incolori, trasparenti e lucenti, che fondono a 99°. Tenuta nel vuoto su acido solforico non perde di peso.

Analisi: sost. gr. 0,0660 : CO_2 gr. 0,1759; H_2O gr. 0,051.

	Trovato °/₀	Calcolato per $C_{15}H_{20}O_3$
C	72,67	72,53
H	8,58	8,13

È molto solubile in alcool o in etere a freddo, abbastanza in benzina di petrolio a caldo.

A differenza della santonina, *non ingiallisce alla luce.* Si scioglie in idrato potassico acquoso, fornendo una soluzione giallo-verde, con fluorescenza verde [2] e il colore si manifesta nettamente anche con tracce di biidrosantonina. Una determinazione polarimetrica dette questi risultati: biidrosantonina gr. 0,2194 in cc. 15 alcool a 90°; conc. 1,463 °/₀; lettura $\alpha_D^{18} = +2°,20$ in tubo di 200 mm. Da cui si calcola $[\alpha]_D^{18°} = +75,19$.

Reagisce facilmente con l'idrossilammina. Riscaldandola qualche minuto in una soluzione alcoolica della base, con il raffreddamento si depone l'ossima e la soluzione non si colora più con potassa.

L'ossima della biidrosantonina cristallizza dall'alcool, in cui è abbastanza solubile all'ebollizione e poco a freddo, in prismi incolori, lucenti, riuniti a raggi, che fondono a 235° circa.

Analisi: sost. gr. 0,2252: CO_2 gr. 0,5631; H_2O gr. 0,01617.

	Trovato °/₀	Calcolato per $C_{15}H_{21}O_3N$
C	68,19	68,37
H	7,93	8,00

È insolubile nei carbonati; poco solubile negli acidi minerali. Con potassa non dà colorazione. Riscaldata con acido solforico normale, a poco, a poco cede idrossilammina e restituisce la biidrosantonina la quale si separa oleosa dalla soluzione e dopo qualche tempo cristallizza.

Semicarbazone della biidrosantonina. — Si forma anch'esso rapidamente dalla biidrosantonina e soluzione acquosa alcoolica di semicarbazide. Cristallizza dall'alcool, in cui non è molto solubile a freddo, in prismetti incolori, trasparenti i quali fondono con decomposizione a 243° circa. Riscaldato con acido solforico diluito rigenera la biidrosantonina.

[1] Loc. cit.

[2] Il dott. M. Mayer si sta occupando dello studio spettroscopico della sostanza suddetta.

Chimica. — *Sui borati.* Sistema CaO-B^2O^3-H^2O *a 30°* [1]. Nota II di U. Sborgi, presentata dal Socio R. Nasini.

La parte preliminare dello studio di questo sistema venne riferita in una Nota precedente [2]. Le esperienze sulle quali sto per riferire vennero condotte — come già dissi — facendo reagire, invece che miscugli di CaO, H^3BO^3, H^2O, miscugli di un borato di calcio con Ca O ed acqua o con H^3BO^3 ed acqua in proporzioni variabili. Nella Nota precedente si parlò del modo di reagire dei due miscugli per quanto riguarda il passaggio all'equilibrio: sostanzialmente col secondo modo di reazione il sistema perviene all'equilibrio assai più rapidamente che non col primo. Il borato di calcio prescelto fu — come già dissi — il metaborato esaidrato che preparai col metodo di Van 't Hoff e Meyerhoffer [3]. Mi attenni alle indicazioni date dagli autori ed ottenni dopo circa 12 ore da quando la soluzione borica era stata aggiunta al latte di calce dei bellissimi cristalli facilmente filtrabili e lavabili. Debbo solo osservare che mentre gli autori dicono essenziale l'aggiunta di alcuni cristalli preformati per provocare la cristallizzazione della massa amorfa io ottenni questa cristallizzazione semplicemente lasciando in riposo.

L'aggiunta della soluzione borica al latte di calce era però stata fatta a piccole proporzioni e con continua agitazione.

L'analisi dette:

	Ca O %	B^2O^3 %	H^2O %
1ª determinazione . . .	24,58	30,01	45,41
2ª determinazione . . .	24,87	29,96	45,17
Teoricamente	23, 9	29, 9	46, 2

Come si vede, il composto conteneva una traccia di calce, ma non vi ha dubbio che si trattasse dell' 1-1-6: oltrechè dall'analisi questo risultava anche dalle sue caratteristiche.

Piccole quantità di questo borato ben polverizzato si ponevano a reagire nei soliti palloncini con calce ed acqua oppure con soluzioni di acido borico sature a diverse temperature. Qualche volta si provò a scaldare il miscuglio prima di porlo in termostato ma non si notarono differenze notevoli nel tempo necessario alla reazione. La presa di campione delle soluzioni e l'analisi si faceva come è stato detto nella Nota precedente. Nella seguente Tabella riporto i risultati ottenuti indicando nella colonna 2 i miscugli posti a reagire: nell'ultima colonna i corpi di fondo. Debbo avvertire che per quanto riguarda i due corpi di fondo 2-3-9 e 1-3-12 i risultati sperimentali indicarono rispettivamente 9 e 12 molecole di H^2O. Ma questo non può essere certissimo perchè pochi decimi per % di differenza nel contenuto in Ca O nel Resto sposterebbero le linee di coniugazione in modo da ottenere un numero diverso

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Pisa.

[2] Rend. Acc. Lincei, fasc. , vol. , pag.

[3] Ann. 351 (1907), pag. 109.

di molecole di acqua, date le condizioni speciali del diagramma ottenuto. Mi riserbo di controllare dopochè il sistema sia studiato ad altre temperature.

TABELLA I.

N. Esperienza	Sostanze poste a reagire	Tempo di agitazione	Soluzione			Resto			
			B^2O^3 °/o	CaO °/o	H^2O °/o	B^2O^3 °/o	CaO °/o	H^2O °/o	
1a	CaO + una traccia di 1-1-6 + H^2O	120 ore	0.0141	0.1251	99 8608				
b		216 »	0.0140	0.1263	99.8596	0.0363	4.1403	95.8234	$Ca(OH)^2$
2a	»	120 »	0.0321	0.1371	99.831				
b		168 »	0.0321	0.1398	99.828	0.0459	3.226	96.728	»
3a	CaO + 1-1-6 + H^2O	72 »	0.1014	0.1967	99.7019				
b		94 »	0.1012	0.1954	99.7034				
c		122 »	0.0978	0.1938	99.7084	0 2541	5.0575	94.6884	
4	»	9 giorni	0.127	0.2174	99.6556	5.4635	8.9605	85.576	$Ca(OH)^2$ e 1-1-6
5a	»	120 ore	0.1279	0 2085	99.6636				
b	»	216 »	0.1324	0.2116	99.656				
c	»	264 »	0.1293	0.2079	99.653	14.2	11.9	73.9	»
6	CaO gr. 2 + B^2O^3 gr. 2.38 + H^2O g. 95	148 »	0.1335	0.22	99.6465	16.669	13.112	70.519	1-1-6
7a	1-1-6 + una traccia CaO + H^2O	96 »	0.1320	0.1194	99.7486				
b		120 »	0.1342	0.1202	99.7456				
c		148 »	0.1379	0.1177	99.7444	15.885	13.146	70.969	»
8a	1-1-6 + H^2O	96 »	0.1429	0.1074	99.7497				
b		120 »	0.1395	0.1080	99.7525				
c		148 »	0.1395	0.1085	99.7524	21.111	17.505	61.444	»
9	»	72 »	0.140	0.110	99.7500	22.93	18.93	58.14	»
10a	1-1-6 + H^3BO^3 + H^2O	72 »	0.1619	0.1064	99.7317				
b		96 »	0.1573	0.1060	99.7367				
c		120 »	0.1663	0.1073	99.7264	16.03	9.9615	74.0085	1-1-6 e 2-3-9
11a	»	96 »	0.1641	0.1082	99.7277				
b		120 »	0.1609	0.1058	99.7333				
c		148 »	0.1687	0.1086	99.7227	19.022	14.315	66.665	»
12a	»	96 »	0.1620	0.1101	99.7279				
b		120 »	0.1649	0.1085	99.7266				
c		192 »	0.1690	0.1150	99.716	20.635	11.665	32.300	»

Segue: Tabella I.

N. Esperienza	Sostanze poste a reagire	Tempo di agitazione	Soluzione			Resto			
			B^2O^3 °/₀	Ca O °/₀	H^2O °/₀	B^2O^3 °/₀	Oa O °/₀	H^2O °/₀	
13	1-1-6, $H^3BO^3 + H^2O$	14 giorni	0.171	0.1091	99 7192	23.770	16.000	60.230	1-1-6 e 2-3-9
14*a*	"	72 ore	0.2862	0.0509	99.663				
b	"	168 "	0.2897	0.0516	99.6587	19.35	10.300	70.350	2-3-9
15*a*	"	72 "	0.5817	0.0670	99.3513				
b	"	96 "	0.3306	0.0555	99.6139	—	—	—	
16*a*	"	168 "	0.6097	0 0543	99.3360				
b	"	192 "	0.6138	0.0539	99.3323				
c	"	216 "	0.6117	0.0471	99.3412	17.520	9.096	73.384	"
17	"	240 "	0.7669	0.0595	99.1736	—	—	—	
18*a*	"	120 "	0.8931	0.0659	99.041				
b	"	216 "	0.8691	0.0666	99.064	17.282	9.193	73.525	"
19*a*	"	72 "	1.160	0.1288	98.7112				
b	"	120 "	1.0925	0.1285	98.779				
c	"	168 "	1.025	0.0772	98.898	18.712	7.9805	73.3075	—
20*a*	"	11 giorni	1.128	0.0795	98.7925				
b	"	14 "	1.125	0.0788	98.7962				
c	"	15 "	1.116	0 0759	98 8081	19.185	10.383	70.432	2-3-9
21*a*	"	3 "	2.6255	0.2872	97.0873				
b	"	14 "	1.984	0.1982	97 8178				
c	"	26 "	1.339	0.0928	98.6610	13.580	5.880	80.540	2-3-9 e 1-3-12
22*a*	"	3 "	2.154	0 2353	97.6107				
b	"	13 "	1.422	0.0966	98.4814				
c	"	18 "	1.3784	0.09435	98.5273	12.240	6.225	81.355	"
23*a*	"	5 "	2.173	0.236	97.591				
b	"	9 "	1.987	0.1885	97.8245				
c	"	11 "	1 64	0.1436	98.2164	15.237	9.1325	75.6305	—
24*a*	"	7 "	2.1263	0.1061	97.7676				
b	"	11 "	2.0588	0.0[illegible]28	97 8484	24.915	6 513	68.572	1-3-12
25*a*	"	7 "	2.702	0.2799	97.0181				
b	"	10 "	2 453	0.2427	97 3043				
c	"	12 "	2.178	0.2153	97 6067	—	—	—	—

Segue: Tabella I.

N. Esperienza	Sostanze poste a reagire	Tempo di agitazione	Soluzione			Resto			
			B^2O^3 °/₀	CaO °/₀	H^2O °/₀	B^2O^3 °/₀	CaO °/₀	H^2O °/₀	
26*a*	1-1-6, $H^3BO^3 + H^2O$	2 giorni	2.4648	0.2746	97.2606				
b		3 »	2 4710	0.2743	97.2547	22.745	17.505	59 75	—
27*a*	»	10 »	3 004	0.3131	96.6829				
b		12 »	2.509	0.2484	97.2426				
c		14 »	2.434	0.2232	97.3428	23.710	12.770	63.520	—
28*a*	»	3 »	3.070	0.1386	96.7914				
b		7 »	2.570	0.1006	97.4294				
c		9 »	2 509	0.0991	97.392	13 305	3.2725	83.4225	1-3-12
29*a*	»	10 »	2 904	0 1282	96 968				
b		12 »	2.730	0.1114	97.159				
c		13 »	2.55	0.1095	97.3405	28.540	7 817	63.643	»
30*a*	»	6 »	3.732	0.3247	95.9433				
b		8 »	2.6055	0.2633	97.1312	23.21	14.61	62.18	—
31*a*	»	5 »	3.212	0.1278	96.6602				
b		7 »	2.798	0.1085	97.0935	13.75	3 2532	82.9968	1-3-12
32	$CaO + H^3BO^3 + H^2O$	4 »	3.128	0.1304	96.7416	25.627	6.7607	67.6123	»
33	»	3 »	3.3133	0.1433	96.5434	33.053	9.1344	57.8126	»
34	1-1-6 $+ H^3BO^3 + H^2O$	2 »	4 516	0.5471	94.937				
		3 »	3.643	0 3719	95.9851	18.320	9.106	72.574	—
35	$CaO + H^3BO^3 + H^2O$	2 »	3.841	0 152	96.007	21.472	5.4854	73.043	1-3-12
36 (¹)	CaO $H^3BO^3 + H^2O$		4.250	0.155	V. Esp. 46 - 56, tab. 1ª, Nota Iª				1-3-12 e H^3BO^3
37	»	2 »	4.1793	0 1368	95.6839	25.250	0.0893	74.6607	H^3BO^3

(¹) Nella 36 riporto i valori ricavabili dalle Esp. 46-56 della Tabella I della Nota precedente per la composizione della soluzione: per la composizione dei Resti vedere le suddette esperienze. Anche la 37 è tratta dalla Nota precedente.

Per molte esperienze sono riportati i risultati che si ottennero analizzando diversi campioni della soluzione presi agli intervalli di tempo che si possono ricavare dai dati della 3ª colonna. È facile vedere che in una certa zona di concentrazioni il sistema stenta particolarmente a raggiungere l'equilibrio: ciò avviene quando la concentrazione in B^2O^3 nella soluzione è tra

l'1 e il 2 %, analogamente a quanto si aveva coi miscugli di CaO, H^3BO^3, H^2O. Per alcune esperienze anzi non è stato raggiunto l'equilibrio (in questo caso non si trova indicato naturalmente nell'ultima colonna il corpo di fondo). Specialmente da queste ultime esperienze risulta che il contenuto iniziale in calce nella soluzione è molto alto in confronto al contenuto finale. Di solito si tende ad un valore vicino a quello che si ha inizialmente quando si pongono a reagire CaO, H^3BO^3, H^2O come si vede facilmente confrontando i valori qui riportati con quelli della tabella I della Nota precedente. Per esempio nella esperienza 27 *a* il contenuto in CaO dopo 10 giorni di reazione è 0,31 % per 3 % di B^2O^3 e nella esperienza 31 della tabella I della Nota precedente si ha 0,34 % di CaO per 2,95 % di B^2O^3. Nè nel primo nè nel secondo caso si è all'equilibrio. Ma è notevole il fatto che partendo da un composto come il metaborato il quale si scioglie (ved. esperienze 8 e 9) con un contenuto di 0,14 % circa di CaO, per arrivare a composti come quelli che si hanno qui per corpo di fondo (il 2-3-9 o l' 1-3-12) sulle curve di solubilità dei quali il contenuto in CaO varia da 0,05 a 0,15 % si passa per un contenuto in CaO molto più alto e vicino a quello che si ha partendo da CaO, H^3BO^3, H^2O. Questo può indicare che il sistema passa per uno o più composti uguali o simili sia partendo dal miscuglio dei componenti sia partendo da un borato preformato.

Pubblicherò quanto prima i diagrammi ricavabili dalle esperienze contenute in questa e nella precedente Nota, insieme alla discussione dei resultati sperimentali.

Mineralogia. — *Sulla cuspidina degli inclusi nel peperino dei Monti Albani.* Nota di F. Stella Starrabba, presentata dal Socio E. Struever.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Geologia. — *Sulla tettonica della Pampa e delle regioni che la circondano*. Parte II. Nota di G. Rovereto, presentata dal Corrisp. Art. Issel.

A sud della Sierra di Cordova e del bacino del Plata le condizioni tettoniche mutano radicalmente nel territorio cui le divisioni amministrative hanno riservato il nome di Pampa Centrale; mentre non esiste un massiccio sopraelevato a formare un'alta sierra peripampeana e periandina, non si ha per contrapposto il grande sprofondamento del cristallino sotto la Pampa stessa, e nemmeno il sinclinale premiocenico e la ingressione marina che da questo fu determinata. Il massiccio cristallino è in molte parti affiorante, e in molte altre non è più profondo di un centinaio di metri — a Toay, ad esempio, nel centro della regione trovasi a m. 150 — e sembra costituire una estesissima *peneplain* inclinata verso l'est, contro il massiccio costiero che forma il basamento delle Sierre del Tandil e della Ventana, ed è continuazione diretta del massiccio uruguayano (fig. 3).

Rispetto a questo massiccio costiero, ho le seguenti osservazioni da registrare: il cristallino uruguayano scomparisce sotto il Rio della Plata, e, dopo un lungo tratto di pampa, emerge con la Sierra del Tandil: non credo che siano intervenute faglie in questo apparente smembramento, poichè le perforazioni hanno ritrovato il massiccio cristallino a profondità che si collegano con le parti emerse secondo lievissime inclinazioni, e quindi si tratta più che altro di una zona sinclinale. Dalle forme del terreno, che potei ricostruire valendomi delle quote di altezza della rete ferroviaria, si può dedurre che esiste tutto un massiccio non molto profondo, da nord di Bahía Blanca sino a Mar del Plata, e, nell'interno, sino ad una zona di laghi di cui diremo, che lo staccano dal massiccio della Pampa Centrale, e del quale sono parti sopraelevate, quasi di certo per faglie, le Sierre della Ventana e del Tandil, e le minori che a queste si collegano.

La zona di Bahia Bianca, con la sua forte rientranza costiera e con la linea di depressioni che contornano il sopraelevamento della Sierra della Ventana, rappresenta di certo una zona di sprofondamento, poichè la sonda spinta ad Argerich, in mezzo di essa a più di 700 metri di profondità, non incontrò il cristallino, e nemmeno lo incontrò più presso alla Sierra con una perforazione di quasi 300 metri. Ora ciò contrasta non solo a nord con la elevazione della Sierra della Ventana, ma anche a sud, con l'affioramento del cristallino lungo il Rio Colorado, e con la poca profondità cui lo stesso

esiste a Sant'Antonio, sulla costa atlantica; e, per spiegare tutto questo, mi pare che sia necessario immaginare che un gran blocco isolato da faglie perimetrali si sia sprofondato in corrispondenza della zona di depressioni di Bahía Blanca, e che tale fenomeno sia avvenuto in tempi recenti, poichè la sua influenza sulla morfologia esterna è ancora grandissima.

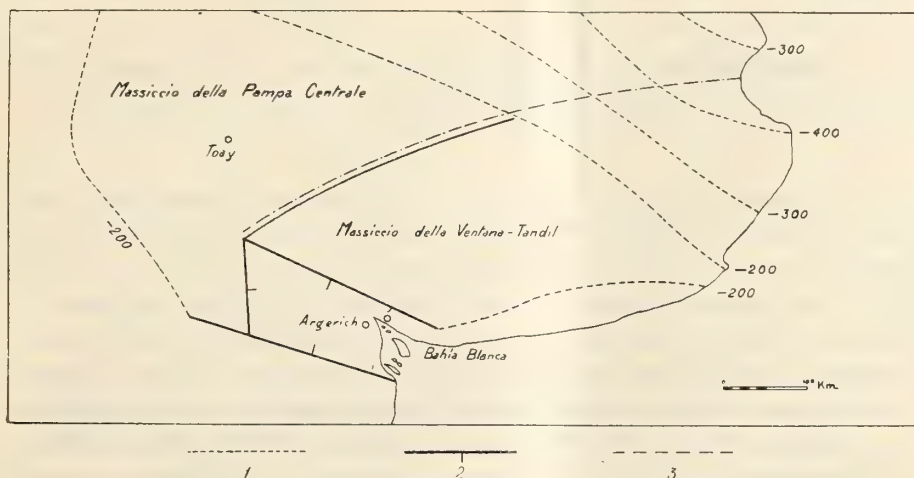



Fig. 3. — 1. Curve di livello profonde del massiccio cristallino del sud della provincia di Buenos Aires e della Pampa Centrale riferite all'attuale livello del mare; 2. Faglie perimetrali; 3 Supposto sinclinale quaternario.

Per analogia si può supporre che il golfo di Sant' Antonio, di cui la sonda ha fatto conoscere solo la struttura della costa, corrisponda anch'esso ad un massiccio come quello di Bahía Blanca, interamente isolato da faglie perimetrali e sprofondato nella parte invasa dalle acque marine: questo sprofondamento, anch'esso morfologicamente attivo e che interessa l'arenaria grigia dell'araucano, deve essere assai recente. Sprofondamenti relativamente minori debbono corrispondere ai seni circolari, quasi chiusi, che stanno ai lati dell' istmo della penisola Valdéz, come più entro terra debbono la loro origine a sprofondamenti verticali varie conche lacustri, alcune delle quali prosciugate.

Mi rimane da giustificare, fra le cose che ho notato nella cartina, la zona sinclinale indicata fra il massiccio cristallino profondo della Pampa Centrale e il massiccio emergente costiero; essa si basa sul supposto che la fila di laghi salati senza scolo che esiste lungo il confine di nord-ovest del massiccio costiero, sia, come le regioni chiuse del nord, collegata ad una piega sinclinale assai recente. Non è però probabile che tale zona sinclinale sia stata originariamente divisa in una serie di conche chiuse come ora si presenta: queste sono di origine posteriore, probabilmente dovute ai forti

venti di sud-ovest che, incanalati nella depressione sinclinale, hanno operato in essa più che altrove, però saltuariamente come è loro carattere, ed hanno scavato le conche, le quali in seguito furono modificate ed ampliate dalla ondazione delle acque da loro stesse raccolte.

Parassitologia. — *Nuove osservazioni sul « Toxoplasma cuniculi »*. Nota di A. Splendore, presentata dal Socio B. Grassi.

Per proseguire le mie ricerche sul *Toxoplasma cuniculi* ho portato meco, al ritorno dal Brasile, alcuni colombi inoculati con materiale di coniglio infetto da questo interessante parassita.

L'infezione sperimentale, secondo il solito, si sviluppò in detti uccelli e pare che, durante il viaggio, il *virus* fosse diventato più attivo del consueto imperocchè uccideva gli animali inoculati in 4 o 5 giorni, mentre la toxoplasmosi sperimentale, ordinariamente, ha una durata di circa due settimane.

Furono necessarie ben tre serie di passaggi in colombi di riserba affinchè qualche animale infettato dal parassita arrivasse in Italia ancora vivo durante la breve traversata marittima, che durò appena 14 giorni.

In Italia le reinoculazioni esperimentali furono ripetute sopra conigli, colombi, passeri e varie altre specie di uccelletti europei e tutti questi animali presero l'infezione che si riprodusse con tutti i caratteri clinici ed anatomici già noti da me osservati per la prima volta in S. Paolo.

Senonchè, dopo qualche mese l'inferiore cominciò a diventare eccezionale e, poco a poco, il *virus* andò perdendo la sua attività, scomparendo, finalmente, addirittura, tanto nell'Istituto del prof. Grassi, dove, per cortese ospitalità, le mie ricerche venivano eseguite, quanto in altri laboratorî, dove il virus era stato da me fornito a varî ricercatori.

Così, mio malgrado, ho dovuto sospendere una nuova serie di studî, che avevo intrapreso sul *toxoplasma* vivo.

Qualche nuovo fatto, tuttavia, venne fuori dalle ricerche da me eseguite in Italia e mi sembra importante di fare una comunicazione a rispetto, ancora prima di pubblicare la mia estesa Memoria in preparazione sull'interessante parassita.

Alludo principalmente ad alcune strane alterazioni verificate nei muscoli pettorali di alcuni colombi, delle quali ho già fatto menzione in altra recente Nota, presentata al Primo Congresso di Patologia comparata (Parigi, 17-23 ottobre 1912) [1].

[1] A. Splendore, *Sulla toxoplasmosi dei conigli*. Pathologica, n. 101, genn. 1913.

In tale occasione io facevo conoscere che alcuni piccioni inoculati di *Toxoplasma cuniculi* presentarono, all'autopsia, certe lesioni muscolari consistenti in strie di forma lineare di colorito bianco grigiastro, longitudinalmente disposte alla superficie delle fibre superficiali dei muscoli pettorali. Tali strie, che per il loro aspetto potevano ricordare i sarcosporidi, raggiungevano fino alla lunghezza di 2 o 3 mm. Orbene, esaminando attentamente dette alterazioni, in seguito a minuziosa dilacerazione, non venne fuori alcun sarcocisto caratteristico di detti sporozoi, ma l'osservazione microscopica verificò un' infiltrazione parassitaria determinata da corpuscoli di toxoplasma conservanti, in massima parte, la tipica forma e struttura già tante volte da me descritta. In essi si potevano notare tutte le fasi di divisione longitudinale. Incontravansi, non raramente, anche di tali parassiti rinchiusi in varî globuli rossi del sangue, in numero di uno o due per ogni globulo, nel quale ultimo caso il nucleo dell'eritrocita mostravasi dislocato.

Ma in mezzo a tali forme ordinarie, altre, non sempre molto numerose, s'incontravano, libere, che si distinguevano principalmente per la posizione del loro nucleo, il quale si trovava situato ad un'estremità del corpo parassitario. Questo presentava predominantemente una forma più o meno fusata. In esse il protoplasma aveva assunto una colorazione azzurrognola un poco più oscura del solito, in mezzo a cui si notavano spesso varî globetti, colorati in azzurro intenso. Il nucleo, come sempre, presentava il colorito rossovioletto, ma aveva forma più o meno rotonda od a cappuccio, mostrandosi formato di una massa cromatica compatta o granulosa. Incontravansi, talvolta, parassiti che potevano interpretarsi come fasi di graduale passaggio dai corpuscoli di toxoplasma ordinarî fino alle forme fusate di cui ho riferito. Senonchè era molto difficile comprendere il significato di queste.

Ciò succedeva nell'estate scorsa. Accingendomi, in questi ultimi giorni, a raccogliere le mie varie osservazioni sul parassita del coniglio, ho voluto riprendere in esame sistematico particolarmente i preparati relativi ai casi di tali piccioni, ed ho avuto la felicità d'incontrare alcuni strisci colorati col Giemsa, nei quali, per quanto mi pare, la natura dei corpi fusati sopra descritti viene posta in luce. Questi strisci provenienti dalle alterazioni muscolari sopra ricordate, erano stati fatti con materiale disteso sui vetrini, sia direttamente senz'alcuna aggiunta al succo muscolare, sia in seguito ad una diluizione di questo, mercè una soluzione fisiologica di cloruro di sodio. In quest'ultimo caso, naturalmente, fu necessario tenere i preparati per qualche tempo all'aria libera per asciugarli prima che venissero fissati in alcool etere.

Orbene, all'esame dei preparati eseguiti in quest'ultima maniera, notasi che molti dei corpuscoli parassiti di forma fusata sopra ricordati subirono modificazioni di volume e di forma. Alcuni sono diventati ovalari, altri rotondoidi o addirittura rotondi, raggiungendo un diametro di 10 e più μ, mentre che nelle condizioni normali non presentano che 7-8 μ di lunghezza per 2-3 μ

di larghezza massima. In tali forme modificate riscontrasi una notevole rarefazione del protoplasma, talchè alcune si presentano appena colorate in azzurrognolo o addirittura incolori, notandosi, per altro, che molti conservano, nel loro corpo, dei globetti colorati in turchino. Il nucleo addossato alla parete ad uno dei poli presenta struttura spesso granulosa.

Incontransi, frequentemente, uno o due blocchetti di cromatina nel corpo protoplasmatico, quasi sempre situati verso il polo opposto al nucleo, i quali presentano, ordinariamente, forma di corti e tozzi bastonetti colorati in rossoviola, longitudinalmente diretti, senz'alcuna struttura evidente. Bisogna anche notare che essi sono, ordinariamente, situati in direzione parallela ai lati interni di due filamenti cromatici dei quali parleremo appresso. Tali blocchetti di cromatina potrebbero far sospettare una epurazione nucleare, per il fatto che il nucleo corrispondente trovasi in fasi di riduzione. Vedesi, difatti, il nucleo, anch'esso, in un certo grado di rarefazione, divisione e rimpicciolimento. Alcuni parassiti presentano due, altri quattro nuclei, sempre minori, ed è evidente che questi sono risultati da successive divisioni del nucleo primitivo. Finalmente, si osserva uno stadio ulteriore in cui i corpi parassitarii conservano appena due di questi nuclei figli, mentre gli altri due si trovano in uno stato di dissoluzione. Dai due nucleetti principali prendono origine, rispettivamente, due filamenti cromatici colorati in rosso come la massa nucleare, i quali, dopo essersi allontanati dalla regione del nucleo, attraverso il corpo parassitario, frequentemente s'incrociano ed arrivano alla parete opposta, donde fuoriescono, tornandosi liberi per una lunghezza di 3 o 4 μ ed anche più. Detti filamenti, nel nucleetto onde prendono origine, mettono capo ciascuno ad un granulo di cromatina, il quale, in altri casi, mostrasi libero da ogni involucro nucleare.

In altri termini, s'incontra anche qualche volta un corpo parassitario in cui i due filamenti sopra descritti si vedono fuoruscire da una massa granulare informe, e nella quale non si è conservato alcun nucleo ben definito. Casi ha in cui i filamenti stessi vedonsi uscire da un nucleo unico ancora apparentemente indiviso; ma allora la massa nucleare mostrasi formata di una zona cromatica lievemente colorata in rosso, in mezzo a cui si possono osservare quattro o cinque granuli (cromosomi?), due soli dei quali, rispettivamente, sono legati all'origine dei filamenti.

La constatazione di questi fatti interessantissimi mi ha indotto a ripetere le ricerche più minuziose nei preparati relativi agli organi interni nonchè relativi al materiale muscolare di detti colombi, preparati immersi in alcool etere subito dopo lo strisciamento, cioè senza essere rimasti alcun tempo all'aria prima di essere fissati; ma non ho trovato le forme fusate che allo stato normale sopra descritto, le quali per altro, erano eccezionali nei preparati degli organi interni, dove, invece, s'incontravano in grandissimo numero le forme comuni dei corpuscoli del toxoplasma. Indubitabilmente, quindi,

deve ritenersi che la produzione dei filamenti nelle forme sopra ricordate, sia avvenuta fuori del corpo dell'animale.

Data l'evidente analogia con la formazione dei filamenti cromatici dei gameti della malaria, deve ammettersi che dette forme fusate del *toxoplasma cuniculi* non hanno altro significato se non quello d'individui sessuali. Forse la loro riproduzione nei muscoli superficiali del torace, per la vicinanza di questi col mondo esterno, potrebbe spiegare la condizione di passaggio del parassita in un eventuale ospite di trasmissione, mentre, come si sa, la presenza del toxoplasma nel sangue circolante dei vertebrati infetti è solo eccezionale.

Sarebbe interessantissima la ricerca di questi fatti nei muscoli esterni del coniglio infettato dal parassita; ma, infelicemente, per mancanza del *virus*, sul momento ciò non mi è possibile.

Deve ammettersi, intanto, per la ripetuta analogia col parassita della malaria che le forme coi filamenti sopra descritte rappresentano i gameti maschili, per quanto strano sarebbe il fatto se i corpi cromatici a cui mi sono riferito rappresentassero effettivamente il risultato di un'epurazione nucleare. Quali siano le forme femminili non saprei fino ad ora precisare in maniera assoluta; ma potrà supporsi che esse siano rappresentate da alcune delle stesse forme fusate, che non hanno formato filamenti di sorta. Ciò è verosimile, tanto più perchè in alcune di queste il protoplasma presenta una certa colorazione azzurra un poco più cupa dell'ordinario.

Per altro, notevoli differenze morfologiche, che potessero ritenersi come differenze di sesso, non ho, fino ad ora, osservato. Ciò potrà, naturalmente, assodarsi con certezza solo quando si sarà arrivati ad incontrare lo sviluppo delle forme sessuali nell' ospite invertebrato, che indubitabilmente deve esistere, sia questo la *stomoxis* da me accusata o sia altro insetto il trasmissore del *Toxoplasma cuniculi*.

Oltre poi ai fatti sopra riferiti, un altro reperto non meno interessante mi fu dato di osservare in un preparato a striscio colorato a secco col metodo di Giemsa; anche questo proveniva da uno dei colombi sopra ricordati ed era relativo al fegato, in cui si riscontrava una enorme riproduzione dei comuni corpuscoli del *Toxoplasma cun.* Riferiscesi quest'altro reperto, ad una forma arcuata fornita di un flagello ad una delle sue estremità.

Io già nella mia terza Nota preliminare, pubblicata sulla « Revista da Sociedade Scientifica de S. Paulo » (seduta del 17 febbraio 1910), e riprodotta sul « Bull. de l' Institut Pasteur » (tom. VIII, 1910, pag. 687) annunziavo che il parassita del coniglio da me scoperto, fra le altre proprietà morfologiche e strutturali, può anche presentare una fase flagellata.

Tale opinione era basata sull'osservazione di alcuni caratteristici corpuscoli (rarissimamente incontrati) i quali, colla forma più o meno arcuata od ovolare già conosciuta, presentavano un lungo filamento inserito ad una

delle sue estremità. Questo filamento libero aveva tutta l'apparenza di flagello.

Senonchè le condizioni in cui tale filamento fu rinvenuto, se potevano bastare per formare nell'animo mio il convincimento che si trattasse di flagello, non erano sufficientemente dimostrative per potersi escludere, in modo assoluto, un inganno di osservazione o una qualsiasi alterazione del corpo parassitario.

Trattavasi, infelicemente, di preparati non molto ben riusciti, colorati col metodo ematossilina ferrica Rosembusch, e in un caso il filamento stesso non lasciava nettamente distinguere la sua origine nel corpo parassitario, in un altro caso non mostrava l'intensa colorazione nera del corpuscolo basale a cui metteva capo. Il filamento, in questo secondo caso, appena apprezzabile, era quasi incolore, mentre il granulo donde prendeva origine, situato nel corpo parassitario a poca distanza dall'estremità attenuata era perfettamente nero a somiglianza del centriolo esistente nel cariosoma del nucleo corrispondente.

L'accertata esistenza di un bleforoplasta, intanto, da me verificata in molti corpuscoli e il comportamento di questo, molto analogo a quanto si conosce nel gruppo dei così detti binucleati di Hartmann, davano nuovo appoggio al mio modo di vedere in favore di una fase flagellata del *Tox. cuniculi.* Il nuovo corpo flagellato ora rinvenuto è molto chiaro ed inequivoco e di esso darò una breve descrizione. Ha la forma arcuata simile a quella di un tipico corpuscolo di toxoplasma ordinario; le dimensioni di 5,5 μ di lunghezza per 2,20 μ di larghezza; un'estremità arrotondata e l'altra alquanto attenuata.

Il protoplasma di questo parassita, al solito, mostra una struttura leggermente areolare e colorito azzurro chiaro. Il nucleo presenta forma rotondeggiante ed è trasversalmente diretto in rapporto alla lunghezza del corpo parassitario, del quale occupa l'intero spessore fra il primo e secondo *terzo* interno della metà corrispondente all'estremità attenuata, in uno spazio di circa 1,5 μ, sembrando formato da una zona cromatica senza struttura evidente, di colorito rosso violaceo alquanto sbiadito. Nel mezzo di detto nucleo e propriamente quasi in corrispondenza del suo limite col bordo della superficie convessa del parassita, dal lato dell'estremità attenuata, notasi un cariosoma formato da un granulo di cromatina piuttosto grosso. Questo presenta colorito rosso-viola più cupo e intenso di quello della zona nucleare circostante, e da esso granulo vedesi nettamente la fuoruscita di un filamento dello stesso colore, il quale filamento bordeggiando la parete della superficie convessa del parassita, dopo aver descritto un piccolo arco, s'insinua attraverso la piccola estremità parassitaria e tornasi libero per la lunghezza di circa 14 μ. Durante il suo decorso esterno, esso descrive un paio di ondulazioni; e appare formato, già fin dalla sua origine, da una serie di bastoncelli di cromatina più o meno avvicinati fra loro, i quali sembrano contenuti

in un debole involucro di protoplasma. Il bastoncello cromatico che si trova a livello dell'estremità parassitaria sembra un poco più rigonfiato degli altri.

Quale sia il significato di tale corpo parassitario flagellato non è facile di poter ben comprendere. Data la struttura del flagello, che ricorda, fino ad un certo punto, quanto fu osservato da Bignami e Bastianelli nei gameti della malaria, si potrebbe pensare che rappresentasse anch'essa una forma sessuale mascolina, ma non vedo ancora come potrebbe stare d'accordo coi gameti, dei quali sopra ho riferito.

Qualunque sia il suo significato, intanto, è fuori di dubbio che esso rappresenta una fase chiara ed inequivoca del toxoplasma.

Tutti questi fatti, uniti agli altri da me fino ad ora pubblicati, e da altri confermati, dimostrano, sempre più, che detto parassita del coniglio da me scoperto è straordinariamente interessante, non solo per il suo notevolissimo potere patogeno verso varie specie di animali, ma anche per le proprietà biologiche da cui è caratterizzato.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Presidente Blaserna presenta due volumi delle *Tavole annuali di costanti e di dati numerici di chimica, fisica e tecnologia*, a nome del direttore delle Tavole stesse dott. C. Marie; il sen. Blaserna mette in rilievo la importanza di queste tavole che contengono una raccolta ricchissima di documenti di grande valore per la scienza.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Socio R. Pirotta legge la seguente Commemorazione del Socio straniero Edoardo Strasburger.

Edoardo Strasburger trasse i suoi natali nella Polonia russa, a Varsavia, il 1° febbraio 1844 da genitori oriundi della Sassonia.

Moriva, a 69 anni, la notte del 19 maggio 1912.

Iniziava la sua vita scolastica universitaria a Bonn, nel 1864, e la continuava a Jena, dove, nel 1866, conseguiva la laurea in filosofia.

Dopo un anno di esercizio della libera docenza a Varsavia, veniva chiamato, nel 1869, a Jena professore straordinario di botanica, vi diventava ordinario presto e passava poi, nel 1880, a Bonn, dove rimase fino alla morte.

La sua preparazione scientifica e didattica fu fortunata, perchè a Bonn era Hermann Schacht, grande morfologo, acuto osservatore, abile nella tecnica della ricerca; a Poppelsdorf presso Bonn era anche Giulio Sachs, il celebre fondatore della moderna fisiologia vegetale; a Jena trovava N. Pringsheim,

un osservatore instancabile e profondo, dotato di acuto ingegno e di raro spirito critico; a Jena si incontrava ed entrava in rapporti di viva amicizia con Ernst Häckel, il quale, come egli stesso scrive, destò in lui l'entusiasmo per i problemi messi in discussione da Carlo Darwin.

Con tali auspicî, sotto tale guida, Edoardo Strasburger iniziava la sua gloriosa vita scientifica; dedicando tutto se stesso alla scienza e alla scuola, conquistava vera grandezza nella prima, diventava vero maestro nella seconda.

La sete del sapere, lo stimolo esercitato da ciò che si nasconde e che si vorrebbe conoscere, incatenano al microscopio quest'uomo mirabile per attività, energia e costanza, ad un lavoro indefesso, che lo stanca qualche volta e dal quale si ritempra soltanto nelle ferie scolastiche; ma dal quale ottiene i più nobili godimenti, di trovar sempre cose nuove; di avanzare sempre abbattendo nuove barriere che si opponevano alla scoperta della verità; di poter disporre, orientare, collegare fra di loro i singoli fatti isolati osservati e di assurgere a concezioni generali, a sintesi, alle teorie che permettano la spiegazione dei fatti, ultima aspirazione di chi, lavorando e indagando, sa cosa fa e dove mira.

La facoltà di insegnare fu veramente grande in Edoardo Strasburger, e la esplicò nella scuola, nel laboratorio, nelle conferenze pubbliche e private, nelle pubblicazioni, insomma in tutti i modi; egli amava intensamente la scienza, ma desiderava anche ardentemente comunicare questo affetto agli altri, perchè, come egli stesso in modo nobile si esprimeva in una lettera al suo scolaro ed amico Charles J. Chamberlain: « ciò che mi è di particolare compiacimento si è, che nella mia scuola e nel mio Istituto io ho saputo ispirare uomini valenti, intelligenti e forniti di ideali, a sforzarsi di raggiungere quel medesimo elevato scopo che brillò davanti a me; e che il mio lavoro continuerà a vivere nell'opera loro ».

I suoi metodi di ricerca nei laboratorii, il suo metodo di insegnamento nella scuola vennero illustrati da quei veri modelli che sono i suoi *Practicum* e dal celebre *Trattato di Botanica di Bonn*, che con edizioni rapidamente succedentisi dal 1894 teneva al giorno del progresso della botanica gli studiosi di tutto il mondo.

Modesto, schivo degli onori, gentile di modi, cortesissimo nella discussione, riconosceva egli stesso di aver non di rado errato e, troppo modestamente, di avere soltanto in parte saputo raggiungere l'ideale scientifico che vedeva brillare innanzi a sè.

Così seppe procurarsi la universale stima e il più deferente rispetto; e chi ebbe la fortuna di conoscerlo personalmente, serba di lui il più grato ricordo. Egli fu nell'Istituto botanico di Roma e una volta vi venne anche per discutere intorno ad un argomento del quale noi pure ci eravamo occupati, e riconobbe l'esattezza delle nostre osservazioni e si mostrò dolente di non averle conosciute prima.

Edoardo Strasburger amò il nostro paese, perchè la bellezza della sua splendida natura lo affascinava; e le sensazioni che egli provava nella meravigliosa Riviera che percorse ripetute volte e che conosceva quasi per intero, ispirarono anche un libro, *Streifzüge an der Riviera*, nel quale più che la esposizione di impressioni di viaggio domina l'espressione di tutta la sua gioia di trovarsi in mezzo al bello, che l'animo suo, nobile e gentile, profondamente sentiva.

Non è certamente agevole cosa esporre, come si conviene in questa occasione, tutta l'opera scientifica di Edoardo Strasburger, perchè i suoi numerosi lavori sono tutti importantissimi, parecchi sono fondamentali.

Egli fu soprattutto un grande morfologo iniziato sotto l'influenza dei morfologi che lo istruirono, lo indirizzarono e coi quali ebbe comunanza di vita e di ideali, e della morfologia percorse e scrutò tutti i vastissimi campi, penetrando per il primo anche in territorii nuovi, fino allora non percorsi da nessuno, correggendo o modificando le idee dominanti, ma specialmente innovando ed aprendo vie fino allora sconosciute all'indagine morfologica.

Da quando egli osservava il primo fuso nucleare nell'oosfera fecondata di una Conifera, la sua attenzione veniva attratta verso il nucleo, verso questo costituente morfologico del protoplasto, al quale fino al 1875 si attribuiva, in confronto al citoplasma, una importanza affatto secondaria. E colpito dalla novità dei fatti che si svolgevano sotto i suoi occhi armati delle lenti del microscopio, la sua attività è trascinata ad esplicarsi nel campo della cellula, della citologia da lui creata o almeno interamente rinnovata. E si presenta allora un campo nuovo vastissimo per la ricerca scientifica, ed egli vi penetra con entusiasmo, coll'ardore di chi comprende l'importanza grandissima dei fatti nuovi che va man mano osservando.

E della cellula ricerca allora tutti i componenti morfologici, ed è così condotto ad indagare la costituzione intima, la fine struttura dei due organi essenziali di questo maraviglioso apparecchio vivo, citoplasma e nucleo.

Un primo fatto fondamentale, di un immenso valore per tutta la biologia, egli mette in sodo nel modo più chiaro e luminoso; che il nucleo non soltanto esiste sempre ed è dunque un costituente morfologico del corpo vivo della cellula, costante quanto il citoplasma; ma che esso non scompare dalla cellula viva prima della divisione cellulare nè si ricostituisce a nuovo dopo la divisione cellulare per condensazione di una parte del citoplasma, come si riteneva fino allora; ma che i nuclei delle cellule figlie provengono, come il loro citoplasma, dal nucleo della cellula madre, perchè esso si divide come si divide il citoplasma. E così scopre e segue i particolari più minuti del complicato e maraviglioso processo della divisione del nucleo medesimo; mette in luce il fenomeno nuovo della cariocinesi, stabilendo la persistenza e la continuità del nucleo accanto a quella del citoplasma, la persistenza e la continuità di tutti i costituenti vivi del protoplasto.

Ed è allora eccitato sempre più alla ricerca per tentare di penetrare il profondo mistero della vita, di giungere a trovare le basi morfologiche per mettersi sulla via di spiegare i fenomeni fisiologici più importanti e più oscuri, la amfimittica o i processi della fecondazione, la genetica o la trasmissione dei caratteri dei genitori ai discendenti, la filogenesi o l'origine degli organismi attuali da preesistenti.

Tenace sostenitore della costanza del numero dei cromosomi nei nuclei del medesimo organismo, Strasburger, nel 1888, generalizzando la constatazione già fatta da altri, mette in chiara luce il fatto importantissimo della diversa costituzione del nucleo, in quanto ha riguardo al numero dei cromosomi, nelle cellule sessuali e nelle non sessuali, e più precisamente, stabilisce, per le piante, che il nucleo delle cellule della generazione gametifera contiene soltanto la metà del numero di cromosomi del nucleo delle cellule della generazione sporifera.

Queste due generalizzazioni relative al numero dei cromosomi permettono a Strasburger di portare un nuovo contributo di enorme valore alla geniale teoria della alternanza di generazioni nelle piante superiori fondata fin dal 1852 da quel grande morfologo, vero precursore, che fu Guglielmo F. Hoffmeister, secondo la quale, nel ciclo individuale o ontogenetico delle piante medesime si succedono, regolarmente alternando, due generazioni o due individui, uno sporifero e un altro gametifero; teoria la quale già tanto doveva alle sue ricerche del 1872 e del 1882 per aver dimostrato che questa alternanza si presenta in tutte le piante superiori e col sussidio dello studio delle omologie fra i protalli e il contenuto dei granelli di polline e del sacco embrionale, fra il tubo pollinico e lo spermatangio, e colla legge della riduzione continua del gametofito nelle Pteridofite più elevate e nelle Fanerogame.

Egli completa la teoria e la rende per così dire più chiara e più solida collo stabilire che la legge di alternanza di due generazioni, una gametifera, sessuata, l'altra sporifera, non sessuata, viene confermata dalla legge della alternanza del numero dei cromosomi, per la quale il gametofito o generazione sessuata è una fase aploide, ha cioè i nuclei delle sue cellule con numero aploide o ridotto di cromosomi; e lo sporofito o generazione sporifera è una fase diploide, ha cioè i nuclei delle sue cellule con numero diploide, raddoppiato, di cromosomi.

Ma poichè l'alternanza del numero dei cromosomi non può spiegarsi che col passaggio del numero diploide di essi al numero aploide, occorreva cercare e trovare in qual luogo e in quale momento della ontogenesi si compiesse nelle piante il processo di riduzione del numero dei cromosomi. Egli trova che il passaggio dallo stadio o fase diploidale allo stadio o fase aploidale ha luogo, in tutte le piante superiori, alla formazione delle spore, e che si deve al processo complicato della sporogenesi la caratteristica divisione

riduzionale del nucleo, problema difficile e dibattuto, alla conoscenza del quale porta contributi continui e importanti.

E Strasburger mette inoltre in rilievo lo scopo della riduzione, perchè, per suo mezzo, non può avvenire che il numero dei cromosomi raddoppii ad ogni fecondazione. E questa spiegazione della riduzione del numero dei cromosomi, per la quale ad ogni sporogenesi il numero stesso ritorna a quello caratteristico della generazione gametofitica, trova la sua origine nella filogenesi. Siccome colla comparsa della sessualità il numero dei cromosomi posseduto prima da una determinata specie vegetale, si raddoppia; la riduzione, alla sporogenesi, è il ritorno alla generazione originaria, e di conseguenza il numero dei cromosomi, che attualmente riscontriamo nel nucleo delle cellule sessuali, è il numero primitivo, filogeneticamente più antico, mentre il numero doppio di cromosomi dei nuclei del corpo dello sporofito, è filogeneticamente più recente cioè derivato. Strasburger, quindi, colla scorta dei fatti conseguiti nello studio del nucleo, viene a portare un potente appoggio all'opinione di coloro che da tempo sostengono essere nella ontogenesi delle piante superiori il gametofito la forma originaria, primitiva, e lo sporofito una forma posteriore, derivata, che si è gradatamente intercalata fra due generazioni sessuate successive.

Strasburger, che iniziò le sue ricerche scientifiche collo studio della sessualità, le proseguì per tutta la sua vita su questo interessantissimo argomento.

La conoscenza della costituzione intima e del modo di comportarsi del nucleo nella divisione lo spinsero sempre più a scrutare i fenomeni intimi del processo di fecondazione e della caratteristica unione amfimittica dei due gameti. All'epoca nella quale Strasburger iniziava le sue ricerche, non si aveva chiaro il concetto su ciò in cui consistesse il processo, malgrado che il suo maestro, Pringsheim, avesse stabilito, per le piante inferiori, che il processo consisteva nella mescolanza di due cellule differenziate morfologicamente e fisiologicamente, e Schmitz avesse osservato nel 1879, pure nelle piante inferiori, l'unione dei nuclei sessuali.

Egli, nel 1884, osservava nelle piante superiori, che il tubo pollinico lascia uscire dal suo apice i due nuclei sessuali maschili, dei quali uno entra nell'oosfera; e siccome constatava poi, nel 1887, che nei nuclei dello spermo e dell'oosfera i cromosomi erano di egual numero al momento della fecondazione — confermato subito dopo da Guignard, che constatava esservi realmente nel nucleo dell'oospora, cioè dell'oosfera fecondata, un numero di cromosomi corrispondente alla somma di quelli dei nuclei dei due gameti — ammise e sostenne consistere la fecondazione nella materiale mescolanza non tanto dei due gameti e dei loro nuclei, quanto dei cromosomi, che rappresentano nei nuclei sessuali i costituenti essenziali, caratteristici.

E pensò anche Strasburger che le sue osservazioni citologiche sui nuclei sessuali potessero portar luce sulla dibattuta questione della determinazione del sesso, vale a dire quale sia la causa determinante la comparsa di individui maschili e femminili nelle piante dioiche e in quale momento della ontogenesi questo fattore, questo determinante agisca; questione di altissimo interesse anche per le leggi generali della eredità dei caratteri dei genitori. E vi dedicò lunghe e pazienti ricerche, osservazioni ed esperimenti per ben dieci anni, e vi attendeva ancora all'epoca della sua morte.

Potè constatare, nelle piante meno elevate nelle quali vi è una sola sorta di spore, che i determinanti dei due sessi sono presenti nell'unico nucleo della cellula madre delle spore, e la separazione o disgiunzione si fa in modo regolare e preciso allorchè nel processo della formazione delle spore ogni cellula madre produce quattro cellule figlie, quattro spore, delle quali due portano il carattere maschile e dànno origine a due discendenti maschi, due portano il carattere femminile e dànno origine a due discendenti femmine. Nelle Fanerogame e in generale nelle piante superiori nelle quali vi sono due sorta di spore, sperimentando sulla Mercuriale e sull'Ortica, trovava, che impollinando fiori di individui femminei con polline di indvidui maschili si otteneva, nei discendenti dei semi, intorno alla metà di individui maschi e di individui femmine, mentre impollinando con polline di maschi puri fiori femminei che talora appariscono negli individui staminiferi, otteneva discendenti maschi puri. Veniva perciò condotto ad ammettere che, anche in queste piante, nella sporogenesi, tutti i caratteri sessuali di una determinata specie vengano trasmessi ai discendenti, siano essi monoclini o diclini, monoici o dioici; che però nelle forme dioiche esista un fattore speciale, una cosidetta tendenza sessuale — fattore ancora poco noto che potrebbe essere ad esempio l'eterecromosomo da lui constatato anche in alcune piante, od una qualitativa differenza delle diverse oosfere — capace di ostacolare l'apparizione dell'uno o dell'altro sesso, cosicchè l'uno sia nascosto o mascherato dall'altro; anche perchè appariscono talvolta caratteri sessuali secondarii negli individui di piante dioiche prima assai della comparsa dei fiori; e perchè cause diverse, alcune delle quali note, altre che si lasciano intravvedere, possono determinare la comparsa in un sesso di caratteri dell'altro sesso.

E allora egli che mirava con tenace proposito a trovare le cause dei fenomeni che si presentano come effetto immediato e mediato della fecondazione, constatato il modo caratteristico di comportarsi del processo, attribuisce ai soli cromosomi, quindi al solo nucleo da essi essenzialmente costituito, la qualità di substrato materiale dei caratteri ereditarii, avendo essi soli l'ufficio di trasmettere ai discendenti le proprietà dei genitori. La qnale opinione, se pure non è da tutti accettata e non possa anche in tutti i casi essere sostenuta, ha tuttavia avuto ed ha sempre un valore grandissimo nello

studio e soprattutto nella interpretazione dei fenomeni che sono effetti della sessualità.

Uno degli effetti più importanti della amfimissia è certamente quello che conduce alla produzione delle forme incrociate, degli ibridi. E a questi prodotti della alterata sessualità normale non poteva non rivolgere la sua mente acutissima Edoardo Strasburger, e ve la rivolse ripetutamente dal 1884 al 1909 su quei curiosi organismi simbiotici che furono comunemente chiamati ibridi da innesto. Egli li ritiene prima veri ibridi da innesto, ammettendo che là dove si fa l'unione dell'innesto col soggetto, abbia luogo una specie di accoppiamento dei protoplasti delle corrispondenti cellule embrionali a contatto dei due organismi; poi, dopo la constatazione della costanza del numero dei cromosomi, dimostra che non possono essere considerati ibridi da innesto, perchè i nuclei delle cellule del supposto ibrido contengono egual numero di cromosomi dei nuclei dei due supposti genitori. E allora tenta di ricondurre anche queste curiose forme alla grande serie dei veri ibridi, degli ibridi cioè amfimittici. Ma nel 1909 si accosta alla teoria che considera questi organismi come chimere delle due specie, in modo che i rapporti di contatto che si stabiliscono fra i tessuti embrionali delle due forme associate coll'innesto, per reciproca influenza, determinino la formazione di germogli dotati di caratteri comuni alle due forme associate, i quali germogli rassomigliano perciò ad ibridi.

Ma Strasburger non trascura lo studio di altre interessantissime manifestazioni, che hanno luogo nelle piante e che sono in relazione colla sessualità. Così appena Nawaschin e Guignard scoprono l'ufficio del secondo dei due nuclei spermatici che nelle piante più elevate, Angiosperme, sono versati nel sacco embrionale dal tubo pollinico, e cioè che mentre uno va ad unirsi all'oosfera per fecondarla, l'altro va ad unirsi al gruppo dei nuclei dal quale ha origine l'albume; egli — che trova modo di osservare l'importante processo sul vivo — sostiene che non si tratta di una seconda fecondazione, che quindi non ha luogo in queste piante la cosiddetta doppia fecondazione; ma che questo secondo nucleo esercita soltanto uno stimolo vegetativo acceleratore dello sviluppo, che provoca cioè la ripresa dello sviluppo del protallo femmineo, dell'endosperma, momentaneamente sospeso, e non già come, altri sosteneva, uno stimolo fecondativo, cioè di trasmissione di caratteri ereditarii.

Fin dal 1878 mette in chiaro l'origine della poliembrionia nelle piante, stabilendo che può provenire sia da uno sdoppiamento della cellula ovo prima della fecondazione, sia da prolificazione di tessuto nucellare; constatazione di alto valore, perchè dimostra che un embrione, capace di dare origine a un nuovo individuo sporifero, può provenire non soltanto dalla cellula ovo, ma anche da cellule vegetative, somatiche.

E fu allora condotto a ricercare la natura dei fenomeni apomittici, della partenogenesi e dalla apogamia, soprattutto insistendo sulla differenza fra i due fenomeni, differenza che ha per base il numero dei cromosomi; cosicchè la partenogenesi si ha quando la nuova pianta proviene dalla oosfera non fecondata che è aploide, mentre la apogamia si ha quando il nuovo individuo, che si svolge senza fecondazione, proviene da una cellula somatica che continua, per così dire, il suo sviluppo e che è diploide.

Alla morfologia generale delle piante più elevate, Gimnosperme e Angiosperme, dedicò E. Strasburger una lunga serie di accurate minuziose ricerche, i risultati delle quali furono consegnati specialmente in due opere fondamentali (1872 e 1879), che sono e resteranno modelli di ricerche comparative, e che furono dirette soprattutto a stabilire le omologie fra le parti costitutive del corpo di queste piante e i rapporti colle parti corrispondenti delle piante inferiori più elevate, contribuendo in modo veramente insigne a stabilire le basi della filogenesi delle piante superiori.

Il sempre nuovo problema della via di trasporto della soluzione acquosa assorbita dal terreno dalla maggior parte delle piante e innanzitutto del meccanismo che rende possibile il trasporto medesimo, ha attratto, come numerosi altri ricercatori, anche E. Strasburger. E se anch'egli non è riuscito a risolvere il problema che ancora rimane oscuro nelle sue cause, è però stato condotto ad eseguire un lavoro, pubblicato nel 1891, sulla costituzione fina del legno e della corteccia delle piante superiori, da tutti riconosciuto veramente meraviglioso per l'enorme quantità di fatti osservati e per il metodo di ricerca adottato.

Edoardo Strasburger muoveva i primi passi sulla via della scienza in modo fermo, risoluto, quasi avesse già un programma prestabilito da svolgere; subito si affermava e richiamava l'attenzione prima, poi riscuoteva l'ammirazione di tutti gli studiosi. Dominava per quasi un cinquantennio nel campo della morfologia, specialmente della morfologia cellulare, e lasciava sul cammino lungo e aspro del progresso di questo fondamentale ramo della biologia tracce così luminose che per molto tempo varranno a indicare la via agli studiosi; segnava colle sue ricerche un solco così profondo, nel campo della biologia generale, che non scomparirà, perchè con esse concorre magistralmente a porre le basi morfologiche delle teorie moderne intorno ai fenomeni fondamentali della vita.

Giustamente dunque fu detto che, coll'opera sua, Edoardo Strasburger aveva eretto un monumento imperituro alla scienza e a se stesso.

E. M.

Pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei. Tomo I-XXIII
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII. (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI. Vol. I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XXI. (1892-1913). 1° Sem. Fasc. 10.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XXI. (1892-1912). Fasc. 7°-10°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IX. Fasc. 10°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia è di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*

ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 18 maggio 1913.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

PRESENTAZIONE DI LIBRI

PERSONALE ACCADEMICO

(*) Questa Nota sarà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 31 maggio 1913.* N. 11.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 31 maggio 1913.

Volume XXII.° — Fascicolo 11°

1° Semestre.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

I.

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite ne Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archivi dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agli autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 31 maggio 1913.

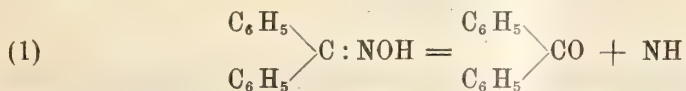
P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

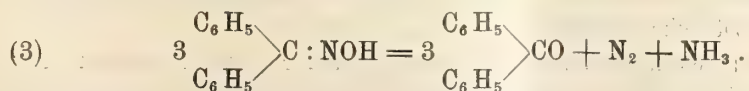
Chimica. — *Sopra la nuova decomposizione delle ossime* [1]. Nota del Socio A. ANGELI e di LUIGI ALESSANDRI.

Ancora lo scorso anno venne fatto cenno in questi Rendiconti [2] di una interessante scissione che subisce l'ossima del benzofenone per azione del calore: alla temperatura di circa 180° essa si decompone improvvisamente con formazione di benzofenone, azoto ed ammoniaca; senza dubbio la reazione si potrà rappresentare per mezzo dell'eguaglianza:

$$(1) \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C:NOH = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CO + NH$$

il residuo NH fornirà successivamente azoto ed ammoniaca

$$(2) \qquad 3\,NH = N_2 + NH_3$$

tanto che la decomposizione si potrebbe anche esprimere nel seguente modo:

$$(3) \qquad 3\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C:NOH = 3\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CO + N_2 + NH_3 .$$

Per decidere con sicurezza se la reazione segua la (1) oppure la (3) sarebbe necessario misurare la velocità con la quale essa si compie; la (1)

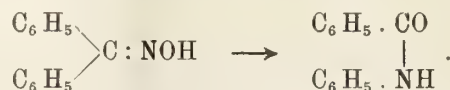
[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studî Superiori di Firenze.

[2] Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., fasc. 2, pag. 83.

sarebbe monomolecolare, la (3) trimolecolare e perciò la costante permetterebbe di stabilire quale delle due si debba preferire.

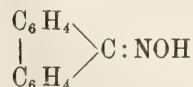
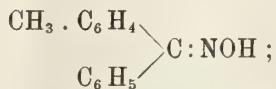
Ma questo procedimento non è applicabile nel caso nostro, giacchè si tratta di decomposizioni che si compiono in modo rapidissimo, tanto da diventare in alcuni casi quasi esplosive.

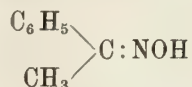
Che però, come spesso avviene, essa segua in una prima fase l'andamento di una reazione monomolecolare è reso molto probabile anche dalla stretta analogia che la nuova decomposizione presenta con la trasposizione di Beckmann, nella quale il residuo NH, invece di staccarsi dalla molecola, va a porsi fra il carbonile ed il gruppo aromatico; in entrambi i casi ricomparisce il gruppo carbonilico primitivo:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \diagdown \\ \rangle C:NOH \\ C_6H_5 \diagup \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5\,.\,CO \\ | \\ C_6H_5\,.\,NH \end{matrix} .$$

Questa reazione si ripete, come noi abbiamo trovato, per l'ossima del fluorenone

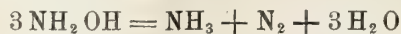
$$\begin{matrix} C_6H_4 \diagdown \\ | \quad\quad \rangle C:NOH \\ C_6H_4 \diagup \end{matrix}$$

e del p. tolilfenilchetone

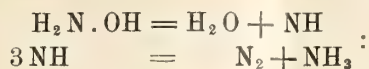
$$\begin{matrix} CH_3\,.\,C_6H_4 \diagdown \\ \rangle C:NOH\,; \\ C_6H_5 \diagup \end{matrix}$$

non si verifica invece, oppure solamente in modo male apprezzabile, per l'ossima dell'acetofenone

$$\begin{matrix} C_6H_5 \diagdown \\ \rangle C:NOH \\ CH_3 \diagup \end{matrix}$$

che bolle in gran parte inalterata. Ma probabilmente si tratta di una eccezione soltanto apparente, dovuta al fatto che la temperatura di decomposizione è situata al disopra della temperatura d'ebollizione, aggiungendo infatti all'acetofenonossima una seconda sostanza inerte, la paraffina, allo scopo di determinare un innalzamento del punto di ebollizione, allora anche in questo caso, sebbene in minor copia, si può notare la formazione di acetofenone assieme all'azoto che si sviluppa.

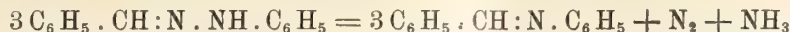
La nuova decomposizione da noi osservata non è priva di analogie, anzi diremo subito che essa rassomiglia in modo sorprendente ad una decomposizione che l'idrossilammina stessa può subire e che molti anni addietro fu studiata da Berthelot [1]

$$3\,NH_2OH = NH_3 + N_2 + 3\,H_2O$$

[1] Compt. rend. *83*, 473; *110*, 830.

tanto che si potrebbe anche esprimere nello stesso modo:

$$\begin{aligned} H_2N.OH &= H_2O + NH \\ 3\,NH &= N_2 + NH_3 \end{aligned}$$

in questo caso ognun vede che l'acqua che si forma corrisponde al chetone da noi ottenuto.

Ed essa trova riscontro pure nella decomposizione di alcuni fenilidrazoni, studiata da F. D. Chattaway e collaboratori, quale p. e. quello della benzaldeide [1]:

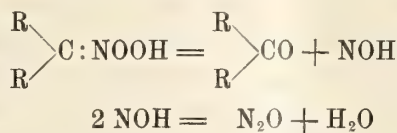
$$3\,C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5 = 3\,C_6H_5.CH:N.C_6H_5 + N_2 + NH_3$$

e nella decomposizione della fenilidrazina stessa, descritta da A. Arbusow e W. Tichwinski [2]:

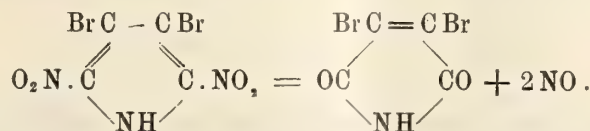
$$3\,C_6H_5.NH.NH_2 = 3\,C_6H_5NH_2 + N_2 + NH_3 .$$

D'altra parte è noto che anche l'idrato d'idrazina a temperatura elevata fornisce azoto ed ammoniaca, probabilmente in seguito ad una decomposizione che si compie in modo analogo:

$$3\,H_2N.NH_2 = N_2 + 4\,NH_3 .$$

Come venne già posto in rilievo la nuova trasformazione presenta una certa analogia anche con la decomposizione, che subiscono alcuni acidi nitronici e che venne scoperta da Nef:

$$\begin{aligned} \begin{matrix} R \diagdown \\ R \diagup \end{matrix} C:NOOH &= \begin{matrix} R \diagdown \\ R \diagup \end{matrix} CO + NOH \\ 2\,NOH &= N_2O + H_2O \end{aligned}$$

In questo caso l'azoto si elimina sotto forma di protossido, ma anche qui comparisce un gruppo carbonilico; ed un gruppo carbonilico comparisce pure nella decomposizione del bibromobinitropirrolo, il quale, come han trovato Ciamician e Silber [3], per azione del calore fornisce immide bibromomaleica e biossido di azoto:

$$\begin{matrix} & BrC - CBr & \\ O_2N.C & & C.NO_2 \\ & \diagdown NH \diagup & \end{matrix} = \begin{matrix} & BrC = CBr & \\ OC & & CO \\ & \diagdown NH \diagup & \end{matrix} + 2\,NO .$$

[1] Journ. Chem. Soc. London, *99*, 1950.

[2] Journ. Russ. Phys. Chem. Ges., *45*, 69.

[3] Berl. Berichte XX (1887), pag. 2598.

Perciò le decomposizioni finora studiate delle ossime, acidi nitronici e nitroderivati si potranno riassumere a questo modo:

$$>C:NOH = >CO + NH$$

$$>C:NOOH = >CO + NOH$$

$$\geqslant C.NO_2 = >CO + NO$$

Nel primo caso il gruppo NH dà azoto ed ammoniaca, nel secondo il nitrossile NOH fornisce protossido d'azoto.

Azione del calore sulla benzofenonossima. — L'ossima del benzofenone fonde a 141° senza alterarsi, ma continuando a scaldare verso 180° presenta una subitanea e rapida decomposizione con sviluppo vivacissimo di gas e di vapori pesanti e leggero imbrunimento del liquido. Operando in contatto dell'aria il gas che si svolge colora in azzurro una cartina amidojodurata [1]: riscaldando invece l'ossima in atmosfera di anidride carbonica si svolge azoto puro, come ci ha comunicato il chiarissimo prof. Roberto Salvadori, cui porgiamo qui i nostri ringraziamenti, e che ha analizzato col metodo di Bunsen il gas che così si sviluppa. In ambedue le condizioni di esperimento verificammo la presenza di ammoniaca e di sali ammoniacali in notevole quantità.

La determinazione quantitativa del gas medesimo presenta difficoltà sperimentali per la rapidità e la violenza con cui si compie la decomposizione e perchè rimane sempre inalterata una parte dell'ossima, dipendentemente anche dalla quantità che si adopera: alcuni saggi di decomposizione hanno escluso però che una parte della benzofenonossima sfugga alla reazione isomerizzandosi a benzanilide (trasposizione di Beckmann).

Non ostante furono eseguiti alcuni esperimenti riscaldando a fiamma diretta su rete metallica in un palloncino una quantità esattamente pesata di ossima (gr. 0.3 ca. per volta), in corrente di anidride carbonica: il gas veniva poi raccolto in un azotometro di Schiff. In tali condizioni ottenemmo intorno al 68 % dell'azoto che si dovrebbe svolgere secondo l'eguaglianza:

$$3\,C_{13}H_{11}NO = 3\,C_{13}H_{10}O + NH_3 + N_2\,.$$

Tale rendimento, reso minore anche dal fatto che qualche piccola bolla di gas sfuggì attraverso il tubo di gomma laterale dell'azotometro per la

[1] È da ricordare in proposito come anche decomponendosi spontaneamente all'aria a temperatura ordinaria la benzofenonossima dà acido nitrico assieme al benzofenone. Cfr. Hollemann (Recueil de travaux chimiques de Pays-Bas, *13*, 429).

violenza dello sviluppo gassoso, dimostra sempre però che la reazione procede realmente in massima parte nel modo indicato.

Notiamo subito qui che nelle esperienze con le altre ossime trovammo più sicuro raccogliere il gas dentro una bottiglietta allungata a collo non molto largo, ripiena di soluzione concentrata di potassa caustica e rovesciata in un bagno pure di potassa, e munire il tubo di sviluppo, che s' innalzava alquanto sopra al collo della bottiglia, di alcune grosse bolle di sicurezza. In tal modo non si ebbero nè disperdimenti di gas, nè pericolosi risucchi del liquido nel palloncino, una volta avvenuta la decomposizione.

Riscaldando infine l'ossima mescolata intimamente con un po' di ossido di rame si trovò che, la temperatura non essendo salita oltre 145°, comincia a svilupparsi gas vivacemente ma con regolarità e lo sviluppo continua anche lasciando raffreddare il fuso sotto 140°: questo fatto spiega molto bene l'anormale andamento della combustione per determinare l'azoto, osservato da Angeli [1] per questo composto.

Con polvere di argento ottenuta per riduzione e con ferro ridotto con idrogeno non avemmo tale abbassamento nella temperatura di decomposizione. Il cloruro rameoso invece abbassa il punto di decomposizione assai il disotto del punto di fusione, talchè mescolandolo all'ossima (in proporzioni non determinate) osservammo che si aveva le decomposizione già alcuni gradi sopra a 100°.

Decomposizione del sal d'argento della benzofenonossima. — Poichè l'abbassamento del punto di decomposizione notato in presenza di ossido di rame può esser dovuto alla formazione intermedia di un sal di rame della ossima stessa, tentammo di prepararlo per mutua decomposizione di una soluzione alcoolica del sale sodico dell'ossima con una soluzione acquoso-alcoolica di solfato di rame in quantità equimolecolari. Il precipitato di fiocchetti azzurro chiaro venne accuratamente lavato con acqua, alcool ed etere, ma l'ossima si era rigenerata quasi totalmente per idrolisi e calcinando il sale di rame esso anneriva svolgendo soltanto in piccola quantità vapori di benzofenone.

Il sale d'argento al contrario si ottiene con ottimo rendimento e, analogamente a quanto fu già osservato per altri sali d'argento [2], allo stato di secchezza ed all'oscuro si conserva assai bene ed a lungo, ma umido si

[1] Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., fasc. 2°, pag. 83.

[2] Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 2° sem., fasc. 1°, pag. 12, e antecedenti. Abbiamo da aggiungere in proposito che anche il sale d'argento della benzoilaldeide, che noi abbiamo avuto occasione di esaminare, è, come gli altri, stabile se venga seccato rapidamente e conservato secco ed all'oscuro, mentre umido rapidamente si decompone: ciò contrariamente a quanto asseriscono L. Claisen e L. Fischer (Berl. Ber., XXI (1888), pag. 1135).

decompone a temperatura ordinaria con svolgimento gassoso, come venne già accennato da uno di noi ([1]).

Gr. 3,6 di benzofenonossima vennero aggiunti alla soluzioni di gr. 0,40 di sodio in 20 cc. di alcool assoluto e nel liquido si versò agitando in ghiaccio la soluzione di gr. 3,1 di nitrato d'argento in 10 cc. d'alcool e tanta acqua da tenerlo disciolto a freddo. Il sodio venne preso in tal modo in quantità un po' più piccola della equimolecolare calcolata per evitare la formazione di ossido d'argento.

Precipitarono fiocchi appena colorati, che mantenuti in ghiaccio non imbrunivano sensibilmente: venne riconosciuto anzi opportuno lasciarli un poco a sè in tali condizioni perchè si rendessero più cristallini. Essi vennero poi asciugati rapidamente alla pompa, lavati con un po' d'alcool assoluto od infine con acqua.

L'alcool di lavaggio depose alquanti cristalli di benzofenonossima e, disciogliendo notevolmente anche il sal d'argento, si ebbe in esso una notevole riduzione metallica.

Una porzione del sale, impastata con acqua in modo che non vi rimanesse aderente dell'aria, fu introdotta sotto una campanella piena di mercurio; un'altra sospesa in acqua distillata venne lasciata a sè in recipiente coperto ma non perfettamente chiuso.

Il gas, che si raccolse lentamente sotto la campanella mentre il sale d'argento anneriva, dopo alcune settimane venne travasato in altra campanella, su acqua, e convenientemente saggiato risultò essere azoto: il prof. Salvadori ripetè l'esperienza e confermò che si ottiene azoto puro.

La porzione di sale d'argento sospesa in acqua il giorno seguente era già annerita, resa pastosa e galleggiava essendo tutta rigonfiata da bolle gassose: nell'aria soprastante trovammo vapori nitrosi saggiando con una cartina amidojodurata. Dopo 5 giorni venne decantata l'acqua ed il residuo fu lavato ripetutamente con etere solforico sino a che rimase puro argento metallico.

La soluzione eterea dette per evaporazione un olio che riprendemmo con alcool e soluzione alcalina di idrossilammina. Cacciato poi l'alcool dopo aver bollito qualche tempo a ricadere, rendendo acido il residuo ottenemmo una sostanza che, purificata con ligroina ed un po' di nero animale, si presentò in cristalli incolori col p. f. 141°.

gr. 0,2079 di sostanza dettero cc. 13.3 d'azoto a 24°,5 e 746 mm.

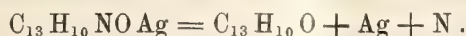
In cento parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{13}H_{11}NO$
N	7.20	7.10

Bollita con acido solforico la sostanza dette benzofenone ed idrossilammina: la sua identità con la benzofenonossima fornisce la prova che nella decomposizione del sale d'argento si rigenera benzofenone.

([1]) Ibidem, luogo sopracitato.

In una esperienza eseguita facendo sviluppare il gas dal sal d'argento sotto una campanella in bagno idropneumatico, il rendimento in azoto raggiunse approssimativamente il 40 % del calcolato secondo l'eguaglianza:

$$C_{13}H_{10}NOAg = C_{13}H_{10}O + Ag + N .$$

Decomposizione del sale argentico della piperonalossima. — Questa decomposizione, già da noi presa in esame per quel che riguardava i prodotti solidi dalla scissione [1], venne ripetuta operando in tutto nel modo descritto sopra per la benzofenonossima e trovammo che anche in questo caso, fuori del contatto dell'aria, si sviluppa lentamente azoto puro ed in notevolissima quantità.

Azione del calore sulla fluorenonossima. — L'ossima del fluorenone venne da noi purificata cristallizzandola da benzolo bollente e fondeva a 194°: mantenendo il fuso a tale temperatura dopo alcuni istanti si osserva svolgimento gassoso.

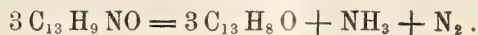
Scaldando in tubo d'assaggio, all'aria, si ha una decomposizione subitanea e rapida con svolgimento di gas, di vapori rossicci e pesanti, di traccie di vapori nitrosi e di notevole quantità d'ammoniaca: però nel caso di questa ossima anche riscaldando in atmosfera di anidride carbonica, il gas che si svolge rende azzurra una cartina amidojodurata.

Per la determinazione quantitativa del gas operammo la decomposizione in corrente d'anidride carbonica, raccogliendo il gas medesimo dentro una bottiglia nel modo prima descritto e lo travasammo infine, dopo averlo sbattuto con la soluzione di potassa, in una campanella graduata su acqua.

Gr. 0,5 di sostanza dettero così cc. 16,4 di gas (saturo di vapor d'acqua) a 12° e 769 mm.

Introducendo nella campanella una soluzione concentrata di solfato ferroso il liquido imbrunì assai fortemente a contatto del gas, indicando la presenza in esso di ossido d'azoto NO. Sbattemmo allora il gas con soluzione via via rinnnovata di solfato ferroso fino a costanza di volume gassoso: questo divenne infine di cc. 11,8 a 11°,5 e 764 mm.

Il rendimento in azoto, che può esser calcolato con questi ultimi valori, poichè col procedimento descritto erano stati eliminati gli ossidi d'azoto, è del 58 % relativamente all'azoto che dovrebbe svilupparsi secondo l'uguaglianza:

$$3\,C_{13}H_9NO = 3\,C_{13}H_8O + NH_3 + N_2 .$$

Furono eseguite così alcune altre esperienze con risultati assai concordanti ed infine bollimmo con ligroina i residui rimasti nei palloncini e nei tubi annessi, nei quali il gas svolgendosi aveva trascinato in piccola quantità vapori di sostanze, che vi si erano condensati. Rimasero indietro solo

[1] Questi Rendiconti, vol. XIX (1910), 1° sem., fasc. 12°, pag. 784.

un po' di resina bruna e di ossima inalterata e de' sali ammoniacali formatisi nella scissione; la soluzione dette per raffreddamento pochi cristalli in parte di ossima inalterata, in parte d'una sostanza diversa che per l'esigua quantità non fu potuta esaminare: si trattava forse d'un prodotto di riduzione del chetone poichè, come abbiam detto, in questo caso una parte dell'ossigeno si stacca come ossido d'azoto.

Cacciato infine dalla soluzione benzinica il solvente, l'olio residuo fu ripreso con etere di petrolio e dette una sostanza cristallina gialla, che purificata ripetutamente con il solvente medesimo fuse ad 83°, anche mescolata al fluorenone di partenza. Onde meglio caratterizzare il chetone così rigenerato lo bollimmo con idrossilammina in soluzione alcalina e ne ottenemmo l'ossima con tutti i caratteri ed il punto di fusione della fluorenonossima.

Azione del calore sulla p. tolilfenilchetossima. — La mescolanza delle due ossime stereoisomere, che si formò bollendo il p. tolilfenilchetone con soluzione alcalina di idrossilammina [1], venne cristallizzata da ligroina e si presentò in aghetti incolori, che nel tubetto pel punto di fusione rammollivano a 113°, fondevano a 120° ca. in liquido torbo, che si chiarificava verso 130°. Continuando a scaldare il fuso, alcuni gradi sopra a 200° si ha una decomposizione con sviluppo gassoso del tutto analoga a quella della benzofenonossima, ma operando con quantità maggiori di sostanza, sempre in contatto dell'aria, essa assume una violenza anche maggiore, sempre con sviluppo di vapori nitrosi.

Gr. 0,5 di sostanza vennero decomposti nelle condizioni e nell'apparecchio già descritti per l'ossima del fluorenone, e dettero cc. 11 di gas non assorbito da potassa e saturo d'umidità, a 9° e 761 mm. di pressione. Anche in questo caso il gas conteneva ossido d'azoto NO, che venne assorbito col solfato ferroso: il suo volume si ridusse infine a cc. 9,4 nelle medesime condizioni di umidità, temperatura e pressione. L'azoto così è ottenuto è il 50 % di quello che si dovrebbe ottenere dalla sostanza presa secondo l'eguaglianza:

$$3\,C_{14}H_{13}NO = 3\,C_{14}H_{12}O + NH_3 + N_2 .$$

Nel palloncino e nei tubi annessi si riscontrarono sali ammoniacali e l'olio residuo ripreso con etere di petrolio dette cristalli che, asciugati su piastra porosa, purificati dallo stesso solvente e ben seccati nel vuoto, fusero a 56°-57° come il p. tolilfenilchetone di partenza: mescolati con questo fusero ancora alla stessa temperatura mostrandosi così del tutto identici ad esso.

Azione del calore sulla desossibenzoinossima e sull'acetofenonossima. — Anche nel caso del desossibenzoino, bollendolo con idrossilammina in soluzione alcalina, si ottengono due stereoisomeri. Noi sperimentammo su prodotto cristallizzato da alcool, che fondeva a 96°-97° assai vicino cioè alla

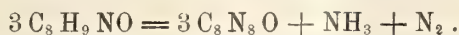
[1] Cfr. A. Hantzsch, Berl. Ber., XXIII (1890), pag. 2325.

temperatura a cui fonde l'ossima già preparata e descritta da altri [1]. Esso bolliva però quasi inalterato: tanto che, anche insistendo a scaldarlo in corrente di anidride carbonica, il gas non assorbito da potassa è pochissimo; aggiungendogli il doppio del suo peso di paraffina (p. f. 56°) e scaldandolo nelle medesime condizioni il volume di gas raccolto fu maggiore, ma il rendimento ancora scarso.

Quanto all'acetofenonossima A. Janny [2] osservava già che, mentre in stato di purezza essa non ha odore, quando si conservi finisce per mandar l'odore caratteristico dell'acetofenone ciò che indicherebbe una incipiente alterazione, ed aggiunge che non si può distillare senza una notevole decomposizione: di tutto questo ci è stata confermata la giustezza dalle nostre osservazioni.

Abbiamo provato allora a riscaldare questa ossima dopo averla intimamente mescolata con un po' di ossido di rame e trovammo che la decomposizione diviene in tal modo assai notevole. Anche il cloruro rameoso [3] aggiunto nelle proporzioni di un decimo del peso d'ossima, ne agevola la decomposizione in modo, che scaldando verso 190° si potè osservare svolgimento di gas con traccie di vapori nitrosi, ed accertare la presenza d'ammoniaca col reattivo di Nessler.

La determinazione quantitativa del gas che si svolge da una mescolanza di gr. 1,0 di ossima e gr. 0,1 di cloruro rameoso, scaldata in corrente di anidride carbonica in bagno d'olio nel solito apparecchio, dette però un rendimento in azoto di poche unità per cento rispetto al calcolato secondo l'equazione:

$$3\, C_8 H_9 NO = 3\, C_8 N_8 O + NH_3 + N_2 .$$

Così pure gr. 2 d'ossima mescolati con gr. 4 di paraffina nelle medesime condizioni dettero varî centimetri cubi di gas ma ancora con scarso rendimento.

Per migliorare quest'ultimo sarebbe stato necessario insistere nel riscaldamento più di quanto lo permettevano le condizioni di queste esperienze. La formazione del chetone in questi casi veniva svelata dall'intenso odore caratteristico dell'acetofenone.

Decomposizione spontanea di alcune delle ossime prese in esame. — Nel corso di queste esperienze abbiamo osservato che, lasciando all'aria appena coperti dalla polvere alcuni campioni di benzofenonossima, questi, per quanto non ancora ben purificati, si sono mantenuti inalterati per lunghissimo tempo.

[1] Victor Meyer e L. Oelkers, Bel. Ber., XXI, pag. 1295.

[2] Berl. Ber., XV (1882), pag. 2778.

[3] Comstock (American chem. Journ., *19*, 491) descrive un composto di due molecole di acetofenonossima con una di cloruro rameoso, che ottiene in cristalli dai componenti in soluzione di toluolo: esso si formerà certamente come termine intermedio anche nel caso nostro.

D'altra parte campioni di prodotto puro e chiusi in ambiente d'aria limitato si sono trasformati assai rapidamente in un olio giallognolo con sviluppo di vapori nitrosi e d'acido nitrico, in tutto secondo l'osservazione di Hollemann già citata. Non troviamo però che fatti analoghi sieno stati osservati per le ossime del p. tolilfenilchetone e dell'acetofenone: dei campioni d'entrambe, puri e chiusi con turacciolo di sughero in tubo d'assaggio si son trasformati dapprima con lentezza ed infine assai rapidamente in olii giallognoli con abbondante sviluppo di vapori nitrosi.

La causa di tali decomposizioni spontanee, che sembra sfuggire per ora all'indagine si può pensare consista nel contatto casuale con qualche catalizzatore o solido o gassoso, che abbia iniziata la decomposizione in un punto della massa con velocità dapprima inavvertibile la quale, forse per la presenza d'alcuno dei prodotti di decomposizione, diviene più rapida, determinando la totale distruzione dell'ossima. Conviene ad ogni modo conservare queste ossime in stato di gran purezza ed in recipienti in cui si abbia fatto un buon vuoto.

Geologia. — *Creta superiore da Orfella al Gebel Soda in Tripolitania.* Nota del Socio Carlo De Stefani e di Michele Sforza.

Lo Sforza, nel suo fortunoso viaggio in Tripolitania, raccoglieva i fossili quì accennati lungo il percorso da Orfella al Gebel Soda attraverso Uadi Sofegin, Uadi Zemzen, Uadi Guerza, Uadi Zeza, Socna. I nn. 1, 4, 7, 9, 11, 13, 14, 16, 18, 19, 21, 24, 29, 31, 33, 34, 37, 41 furono raccolti a sud di Socna al Gebel Soda raggiunto sulla direzione della strada di Zughà: i nn. 5, 6, 8, 12, 22, 23, 28, 39, 40, 44 nell'Uadi Sofegin nel tratto traversato dalla linea nella direzione di Orfella e Guerza. Il n. 38 è dell'Uadi Guerza.

Le rocce sono, come quelle già notate da altri, calcari gialli o bianchi, calcari con selce e calcari con noduli limonitici.

I fossili sono stati determinati dal De Stefani. Essi appartengono tutti alla parte più alta della creta superiore, al *Maestrichtiano* e forse in piccola parte si troverà che arrivano fino al Daniano cioè al confine inferiore dell'Eocene.

Era già noto che la metà settentrionale della Tripolitania, dal piede della Cirenaica sino al confine di Tunisi, salvo un sottile orlo lungo il littorale, è costituita da terreni cretacei. Duveyrier indica il Cenomaniano presso Ahedjiren nel Hammada el Homra, e Roche più ad occidente nella regione del Thingert fino a Temassinin [1]. Il Turoniano fu trovato da Overweg nei monti di Jefren, dal Vinassa a Msellata, da Hénig a Lebda.

[1] Recentemente il prof. ing. A. Stella trovava il Cenomaniano medio e superiore alla cascata di Ser Sciara presso Tarhuna nell'Uadi Ramle. In una alta serie di strati, cominciando dal basso, osservava: 1° Calcare marnoso a strati con *Exogyra columba* Lamarck, *E. flabellata* Goldfuss ed Echini irregolari: 2° Calcare marnoso compatto con

Altrove, dalla Cirenaica alla Tunisia, venne già indicato con grande estensione il Maestrichtiano, per es., in più luoghi fra Misda e la Hammada el Homra. Trovava fossili di quell'età nell' Uadi Semsin e nell' Uadi Tagidscha Overweg e ne indicava alcuni Beyrich nel 1852; questi ricorda pure fossili raccolti a Ghadames da Warrington.

Rohlfs pure faceva raccolte nell'Uadi Semsin, al Gebel Mimun, nell'Uadi Cheil e nelle strette di Raschada, di che scriveva il Kunth nel 1866; Vatonne ne faceva a Ghadames ed ivi presso nella Hammada el Gueb el Zerzur, donde descriveva e figurava alcune specie il Coquand nel 1869 e nel 1880. Qualche specie raccoglievano Bussetil e determinava Hébert più a sud nel centro della Hammada, Stecker a piè del Gebel Soda nel Gebel Ferdjan. Le specie raccolte da Stecker, ma principalmente quelle portate da Rohlfs e da Overweg dai luoghi citati, dai Monti Tar, dal Gebel Soda, fra Socna e Sella, nell'Oasi Giofra sono state pubblicate nel 1906 dal Krumbeck in un prezioso lavoro che riassume quanto si conosce sulla geologia della Tripolitania e descrive i fossili Maestrichtiani raccolti dai citati viaggiatori tedeschi esistenti nei Musei universitarî di Monaco e di Berlino. Nel 1912 il valente geologo e paleontologo francese Pervinquière, il quale accompagnò la Missione per la delimitazione dei confini, pubblicò, con quelli di Tunisia, i varî fossili Maestrichtiani raccolti da lui e dall' ufficiale Boué nei dintorni di Ghadames.

L' itinerario dello Sforza tra Orfella ed il Gebel Soda poco si allontana da quello più orientale seguìto dal Rohlfs nel suo ultimo viaggio a Murzuk, durante il quale però perdette la massima parte dei materiali raccolti.

Ecco la nota dei fossili:

Siderolites calcitrapoides Lamarck = *Crania Barthi* Krumbeck, numeri 11, 12. Abbondantissima. Krumbeck la cita al Gebel Ferdjan. Si trova in pochi luoghi, ma abbondante, nel Maestrichtiano in Olanda e nell'Alta Garonna, in Sicilia e al Monte Conero. Schwager la cita nell' Eocene del Deserto libico, ma la citazione è da rivedere. Si trovano insieme frequenti *Orbitoides* ed altre piccole foraminifere. Aderenti a valve d'*Alectryonia* del n. 11 sono pure esemplari di *Trochammina* cfr. *proteus* Karrer.

Omphalocyclus macropora Lamarck, nn. 12, 23, 28, 41. Krumbeck lo cita al Gebel Tar e al Gebel Ferdjan. È comunissimo nel Maestrichtiano in Europa, nel Curdistan, Luristan, Beludscistan. Trovasi pure in Sicilia ed in Terra d'Otranto.

Cliona. Fori che è da credere sieno di spongiari del tipo delle *Cliona intricata* Seguenza e *C. perforata* Seguenza, penetrano irregolarmente le

---

E. columba; 3° Calcare argilloso con *E. columba*; 4° Calcare compatto giallastro con *E. columba*: 5° Marna gialla compatta con Radioliti e *Nerineae* una delle quali vicina alla *N. forojuliensis* Pirona. Questo strato più alto passa probabilmente al Turoniano.

Ostriche ed altre conchiglie dei nn. 4, 7, 8, 22, 24, 30, 40. Alcuni fori filiformi, microscopici, sopra qualche Gasteropodo possono appartenere ad Alghe perforanti. Non si notano fori di Briozoi o di Paguri.

Cyclolites cfr. *Krumbecki* Sp. n. = *C. aff. polymorpha* non Goldfuss, Krumbeck, nn. 5, 12, 23. La forma generale, quella delle strie, della fessura columellare la diversificano dalla specie di Goldfuss. Krumbeck la cita fra Socna e Sella.

Pygorhyncus tripolitanus Krumbeck. Cattivi ed incerti esemplari del n. 37. Krumbeck lo cita al Gebel Tar. Dai nn. 14, 22, 28 provengono dei *Cyclaster* genere finora mai citato prima dell' Eocene.

Sabella cretacea Portlock. Attribuisconsi ad un Anellide piuttosto che ad una *Cliona* fori grossi e superficiali, verticali, che si trovano sopra varie ostriche dei nn. 1, 3, 17, 29, 39. Alcuni solchi superficiali sui nn. 1 e 40 sembrano doversi attribuire a *Dodekaceria*.

Domopora stellata Goldfuss. Di questo Briozoo noto dal Senoniano fino ai mari attuali trovansi zoeci aderenti ad una *Alectryonia* del n. 30. Altri Briozoi mal conservati (*Membranipora*, *Vincularia*, *Tubulipora*) trovansi qua e là.

Ostrea Garumnica Coquand =? *O. Bourguignati* non Coquand, Krumbeck, nn. 37, 39. È indicata nel Maestrichtiano nei Pirenei e in Catalogna.

Gryphaea vesicularis Lamarck, n. 8. Comunissima specie dal Campaniano, al Maestrichtiano, al Daniano in tutta Europa, India, Siria, Palestina, Egitto, Algeria, Tunisia. Una forma quasi identica trovasi nella New Jersey, nel Texas, nel Messico.

Exogyra Overwegi von Buch = *Ostrea auricularis* Gein. o *cornu arietis* Nils. Coquand *pro parte* = *E. Peroni* Krumbeck non Coquand, nn. 29, 30, 40. Uadi Semsin (Overweg in Beyrich; Rohlfs in Kunth) Gebel Mimun, Uadi Cheil (Rohlfs in Kunth), Gebel Tar, fra Socna e Sella (Krumbeck), Ghadames (Warrington in Beyrich), Hammada el Gueb el Zerzur presso Ghadames (Coquand). I tipi di questa specie, sovente male interpretata, vengono proprio dalla Tripolitania. Probabilmente trovasi anche nel Maestrichtiano di Arrialoor nell' India (*E. ostracina* Lck. in Stoliczka).

Alectryona larva Lamarck, nn. 4, 11, 17, 18, 30, 40, Ghadames (Coquand), Fezzan, Uadi Semsin (Overweg in Beyrich), tra Socna e Sella, Gebel Tar, Chorm Raschada (Krumbeck), Gebel Csehb (Rohlfs in Kunth), Hammada (Bussetil, Hébert in Duveyrier). Comunissima dal Campaniano al Maestrichtiano, al Daniano in Europa, India, Beludscistan, Asia Minore, Sinai, Arabia, Egitto, Algeria, Madagascar. Forme vicinissime si trovano pure nel Nord America nella Creta superiore e nell' Eocene inferiore.

A. semiplana Sowerby, nn. 22, 28, 39. Specie assai controversa e multiforme, ritenuta estesa dal Santoniano al Campaniano, al Maestrichtiano e al Daniano in Europa, Algeria, Tunisia e Deserto Libico. Probabilmente è

l' *A. tripolitana* Krumbeck del Gebel Tar, e l'*Ostrea armata* non Goldfuss, Kunth del Chorm Raschada.

Plicatula instabilis Stoliczka, n. 22. Nel Maestrichtiano dell'India e del Deserto Libico. La *P. auressensis* Coquand del Cenomaniano d'Algeria, Tunisia, Siria, Zululand, Perù, e la *P. paucicostata* Seguenza del Cenomaniano e Turoniano di Calabria e di Sicilia ne sono probabilmente sinonime.

Pecten Mayer Eymari Newton = *P. farafrensis* Zittel, n. 13. Nel Campaniano dell'Arabia; nel Maestrichtiano e Daniano d'Egitto e del Deserto Libico. Le località d'Egitto attribuite dal Newton all'Eocene appartengono, secondo Blankenhorn, al Daniano. Il *P. acuteplicatus* Alth ritenuto da alcuni sinonimo, è diverso.

P. cfr. *asperulinus* Stoliczka, n. 37. Il tipo è del Maestrichtiano dell'India.

Cuspidaria (?) *sp.*, n. 1. Pare la *Corbula striatuloides* di Quaas, Krumbech, Pervinquière, che riteniamo diversa dal tipo di Forbes, citata in Tripolitania al Gebel Tar, alla Garat Temblili e a Tounine presso Ghadames e nel Deserto Libico.

Cardita Beaumonti D'Archiac = *C. Jaquinoti* Stoliczka, *C. tripolitensis* Coquand, *C. Baronnetti* Munier-Chalmas, *C. libyca* Zittel, nn. 1, 2, 3, 8, 9, 10, 13, 16, 23, 24, 31, 37, 43. Gebel Tar e Gebel Ferdjan (Krumbeck), Kef el Gueraa o Gur Hattaba presso Ghadames (Coquand), Garat Temblili, Garat el Hamel, Tounine presso Ghadames (Pervinquière). Trovasi nel Maestrichtiano della Birmania, del Sind, Beludscistan, Persia, Deserto Libico, Tunisia, fino a sud del Sahara; nel Dordoniano e nel Daniano in Algeria e forse nei Pirenei. Pare che anche la citazione del D'Archiac debba attribuirsi alla Creta superiore invece che all'Eocene.

Cardium Desvauxi Coquand = *C. pseudoproductum* Pethö, n. 23. Nel Cenomaniano di Ootatoor nell'India, d'Algeria e di Tunisia; nel Maestrichtiano della Fruskagora in Ungheria. Qualora, come è possibile, si dovesse unire al multiforme *C. productum* Sowerby, apparterrebbe alla sezione dei *Granocardium*.

C. Hillanum Sowerby, nn. 5, 11. Comunissimo dal Cenomaniano, al Turoniano, al Senoniano in Europa, compresa la Calabria, Algeria, Tunisia, Palestina e nel gruppo di Trichinopoli nell'India.

Cytherea Andersoni Bullen-Newton, nn. 16, 24. Nel Senoniano di Tunisia e del Zululand. Vicina alla *Tapes faba* Sowerby ed alla *C. subfabulina* Stoliczka.

Nucula tremolate-striata Wanner, nn. 1, 7. Nel Maestrichtiano e nel Daniano del Deserto Libico.

N. chargensis Quaas, n. 28. Nel Maestrichtiano del Deserto Libico.

Lucina dachelensis Wanner, nn. 1, 11, 13, 14, 15, 23, 28, 41. Gebel Tar (Krumbeck). Nel Maestrichtiano e Daniano del Deserto Libico.

Strombus parvulus Krumbeck, nn. 1, 15. Gebel Tar (Krumbeck). Tunine e Garat Hamel presso Ghadames (Pervinquière). Specie incerta, come i nostri esemplari e quelli del Pervinquière.

Voluta septemcostata Forbes, n. 32. Maestrichtiano dell' Ungheria, dell' India meridionale, Beludscistan.

Cinulia Humboldti Müller = *Avellana Archiaciana* D'Orbigny, nn. 5, 22. Citata dal Turoniano, al Senoniano, al Maestrichtiano, al Daniano, in Germania, Olanda, Tunisia.

Natica plesio-lyrata Pethö, n. 35. Maestrichtiano della Fruskagora in Ungheria e probabilmente del Deserto Libico.

N. fruscagorensis Pethö, nn. 14, 26, 32. Maestrichtiano della Fruskagora. Forse si deve unire la *N. n. sp.* del Gebel Tar di Krumbeck.

N. (*Gyrodes*) *Bouveti* Pervinquière, n. 43 e forse 35. Garat Temblili a sud di Ghadames (Pervinquière). Il sottogenere *Gyrodes* è esclusivamente Cretaceo.

Turritella Forgemolli Coquand, nn. 7, 13, 16, 19, 21, 24, 37. Gebel Tar (Krumbeck), Garat Temblili presso Ghadames (Pervinquière). Dal Santoniano della Germania Settentrionale al Maestrichtiano del Deserto Libico, del Beludscistan, del Luristan, e secondo Coquand dell' Eocene inferiore di Algeria.

T. sexlineata Roemer, n. 11. Gebel Tar (Krumbeck). Nel Senoniano inferiore di Germania e nel Maestrichtiano del Deserto Libico.

T. (*Tuba*) *Jovis Ammonis* Quaas, n. 28. Maestrichtiano del Deserto Libico. Devesi attribuire alla Sezione *Tuba* piuttosto che alle *Mesalia*.

Tubulostium cfr. *callosum* Stoliczka, n. 15. Cenomaniano di Ootatoor nell'India.

Vermetus collarius Wanner, n. 4. Maestrichtiano del Deserto Libico.

Cerithium cfr. *dachelense* Wanner, n. 14. Il tipo è del Maestrichtiano del Deserto Libico.

Nerinea sp., nn. 13, 17. 22. Varî modelli appartenenti, pare, ad una sola specie non bene determinabile.

Nautilus desertorum Zittel, nn. 13, 18. Maestrichtiano del Deserto Libico, Egitto; Arabia nella collezione Figari Bey esistente nel Museo Universitario di Firenze.

Baculites anceps Lamarck, n. 7. Comune nel Maestrichtiano d'Europa, del Deserto Libico e d'altrove.

Oxyrhina Mantelli Agassiz. Salsala. Comune nella Creta superiore.

Lamna rapax Zittel. Salsala. Maestrichtiano del Deserto Libico.

Lamna obliqua Agassiz. Salsala. Non ho potuto attribuirla ad altra specie, quantunque finora sia stata trovata solo nell' Eocene.

Si tralasciarono le specie nuove. Da queste specie nuove e da quelle indicate vedesi che i fossili hanno strette affinità con quelli terziarî e salvo

alcuni tipi, perfino con quelli tuttavia viventi nel Mediterraneo, più che nel Pacifico e nell'Atlantico. Essi sono di mare poco profondo e mostrano l'uniformità del mare Cretaceo d'allora fino alla estrema India orientale ed alla Europa meridionale con strette affinità pur fino agli estremi settentrionali di Europa, ed un po' meno con gli estremi meridionali d'Africa. Affinità minori ma sicure aveva quel mare Indo-Libico-Europeo coi mari Nord e Sud Americani, affinità che probabilmente avevano luogo per comunicazioni di piattaforme continentali dalla parte Eurasiatica d'Oriente, piuttosto che dal lato di occidente attraverso mari Atlantici più profondi. Notizie minerarie e stratigrafiche maggiori potranno essere date in seguito.

Meccanica — *Integrafo per l'equazione differenziale dell'odografo relativo al movimento di un proiettile in un mezzo comunque resistente*. Nota del Corrisp. E. Pascal.

È un problema celebre della Meccanica classica, e che interessa specialmente i cultori di Balistica, quello della determinazione del movimento di un proiettile in un mezzo che resiste con una legge qualunque.

Con i principii elementari della meccanica si giunge facilmente a stabilire l'equazione differenziale *intrinseca* del movimento (la cosiddetta equazione differenziale dell'*odografo*), cioè la relazione differenziale fra l'angolo α di inclinazione all'orizzonte, e la velocità del mobile, ma, stabilita questa equazione, si vide sin dai tempi di D'Alembert, che essa non potea integrarsi, se non ricorrendo a speciali forme della legge di resistenza. E così prima D'Alembert [1], ed in epoca recente Siacci [2], Appell [3], Ouivet [4], ecc. cercarono i cosiddetti casi di integrabilità, cioè quelle leggi di resistenza per le quali l'equazione dell'odografo può ridursi alle quadrature.

Ma l'equazione generale è rimasta sempre insoluta.

Lo strumento che ho oggi l'onore di presentare all'Accademia e che è stato costruito, sulle mie indicazioni, a Napoli dal valente meccanico del R. Osservatorio astronomico, sig. Pasquale Moreno, risolve graficamente il problema nella sua generalità; la legge di resistenza è rappresentata da una curva che si traccia arbitrariamente.

[1] J. L. D'Alembert, *Traité de l'équilibre et du mouvement des fluides*, Paris, 1744, pag. 359.

[2] F. Siacci, Comptes Rendus de l'Acad. des sciences de Paris, tom. 132 (1901), pag. 1175; tom. 133 (1901), pag. 381.

[3] P. A. Appell, Archiv der Mathem. und Physik (3), v. 5 (1903), pag. 177.

[4] E. Ouivet, Comptes Rendus de l'Acad. des sciences de Paris, tom. 150 (1910), pag. 1229. Vedi anche T. Hayashi, *Sur l'équation différentielle du mouvement d'un projectile sphérique pesant dans l'air*, Giorn. di Matematiche di Battaglini (3), tom. 49 (1911), pag. 231.

Il che è tanto più notevole, anche per la pratica balistica e per lo studio del problema degli aeroplani, inquantochè in tal modo noi possiamo servirci di una *legge sperimentale*, il cui diagramma sia stato costruito *per punti* mediante opportune esperienze, e ottenere così un risultato che risponda esattamente alla realtà fisica. Si può perciò fare a meno della *analiticità* della legge di resistenza, la quale potrà così anche non essere esprimibile con una funzione analitica.

Tentativi a tale scopo non sono mancati, e in un libro (1) recente di L. Jacob, ingegnere generale dell'artiglieria navale francese, è accennato ad uno strumento di tale specie ma fondato su altri principii. Dopo aver detto che l'apparecchio era in costruzione nell'officina di esperienze di marina a Gavres, e che se ne preventivava il costo nientemeno che in 6000 lire (il mio apparecchio non costa neanche la dodicesima parte), l'A. però finisce col dire che gli è impossibile il dare una descrizione completa dell'apparecchio. Sembra perciò che la cosa sia stata da lui concepita da punti di vista piuttosto complicati.

***

L'equazione *intrinseca* del movimento del proiettile (equazione dell'*odografo*) è la seguente:

$$\frac{dv}{d\alpha} = \frac{v[\operatorname{sen}\alpha + \psi(v)]}{\cos\alpha}, \tag{1}$$

dove v è la velocità, α è l'angolo di inclinazione all'orizzonte, $\psi(v)$ è una funzione della velocità, che rappresenta la resistenza del mezzo, divisa per l'accelerazione di gravità g.

Per il nostro scopo ci conviene di operare la trasformazione (2):

$$v = e^x \quad , \quad \operatorname{sen}\alpha = -y, \tag{2}$$

cosicchè la equazione dell'odografo diventa

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{1-y^2}{f(x)-y}, \tag{3}$$

dove

$$f(x) = \psi(e^x). \tag{4}$$

Ora l'integrafo per l'equazione (3) lo costruiamo facilmente fondandolo sul principio solito della rotella girante (v. fig. 1). Immaginiamo il solito rettangolo di acciaio (fig. 2) scorrevole sulle due ruote uguali M, N, nel senso dell'asse delle x, e portante scorrevoli sui suoi due lati paralleli, i due carrelli H (carrello differenziale), G (carrello integrale). Al carrello G sia

(1) L. Jacob, *Le calcul mécanique*, Paris, Doin, 1911, cap. V.

(2) È la trasformazione adoperata da Hayashi, op. cit.

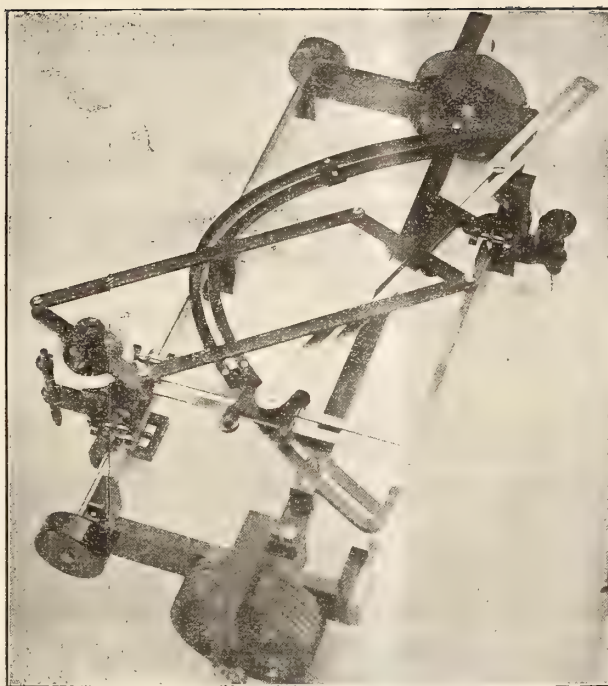



Fig. 1.

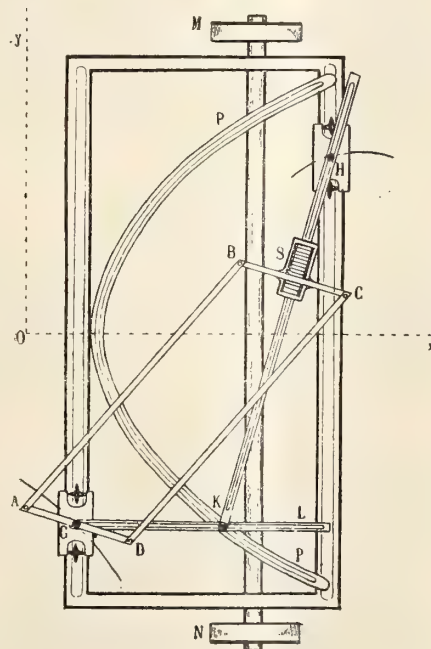



Fig. 2.

connessa rigidamente un'asta scanalata GL, parallela all'asse delle x, e su questa e su di una parabola anch'essa scanalata PP sia mobile il perno K dell'asta rettilinea HK passante per il centro H del carrello differenziale e scorrevole in un manicotto S fissato perpendicolarmente al lato BC di un parallelogrammo articolato, di cui l'altro lato AD sia fissato col suo punto medio al centro G del carrello integrale portante la rotella girante. Un opportuno congegno permette di fissare il piano della rotella girante con un angolo arbitrario alla direzione AD, e quindi alla direzione KH a questa perpendicolare.

La parabola riferita all'asse delle x e all'asse perpendicolare passante per H, abbia per equazione

$$x = 1 - y^2,$$

essendo 1 la larghezza del rettangolo fondamentale.

Nell'apparecchio costruito, si è assunta l'unità eguale a 15 cm., e così l'altezza del rettangolo, che corrisponde, come si vede, alla massima apertura della parabola è di 30 cm. Dal triangolo rettangolo HKL avendosi che il rapporto dei cateti $\frac{\mathrm{HL}}{\mathrm{KL}}$ è la tangente dell'angolo di inclinazione di KH sull'asse delle x, ed essendo HL eguale evidentemente alla differenza delle ordinate delle curve descritte dai punti H e G, ordinate che indichiamo con $f(x)$ e y, e KL eguale ad $1 - y^2$ (ascissa del punto della parabola) ne viene che se il piano della rotella si dispone parallelamente a KH, cioè se si pone a 0° l'indice connesso alla rotella e che scorre sul quadrante connesso al lato AD del parallelogrammo articolato, la curva descritta dalla rotella avrà in ogni punto la tangente parallela a KH, e cioè la derivata dell'ordinata rispetto all'ascissa di un punto di tale curva sarà

$$\frac{dy}{dx} = \frac{f(x) - y}{1 - y^2}. \tag{5}$$

Ma se invece si dispone il piano della rotella perpendicolare a KH, cioè se si pone a 90° l'indice suindicato, allora si verrà ad integrare precisamente la (3).

Se lo stesso indice lo si fissa ad un angolo θ qualunque, la cui tangente sia m,

$$m = \operatorname{tg} \theta, \tag{6}$$

verrà ad integrarsi l'equazione più generale

$$\frac{dy}{dx} = \frac{(f(x) - y) + m(1 - y^2)}{- m(f(x) - y) + (1 - y^2)}, \tag{7}$$

ma di questa, a noi per il nostro scopo, non serve che solo il caso speciale di $m = \infty$.

A compendiare in poche parole la costruzione del nostro apparecchio possiamo dire che esso non è altro che una specie di integrafo di Abakanowicz, in cui però invece di fare che il perno sia fisso in un punto, si fa che questo perno si muova, in corrispondenza al movimento del carrello integrale, su di una parabola.

Se poi, invece che su di una parabola, tal perno lo si fa scorrere su di un'altra curva di equazione

$$x = \Phi(y)$$

connessa rigidamente al rettangolo fondamentale dell'apparecchio, si ha l'integrazione di ogni equazione del tipo

$$\frac{dy}{dx} = \frac{f(x) - y}{\Phi(y)}, \tag{8}$$

ovvero (ponendo, come sopra, il piano della rotella in modo da fare un angolo θ con KH)

$$\frac{dy}{dx} = \frac{(f(x) - y) + m\Phi(y)}{- m(f(x) - y) + \Phi(y)}, \tag{9}$$

dove $\Phi(y)$ è l'ascissa di una curva secondo cui è foggiata un'asta scanalata di ottone connessa rigidamente allo strumento, ed $f(x)$ è l'ordinata di una curva arbitraria disegnata sul foglio da disegno, e sulla quale si fa scorrere la punta del carrello differenziale.

Tutti gli integrafi di tale specie, fra i quali è compreso quello per l'equazione del movimento dei proiettili, possono chiamarsi *integrafi a perno mobile.*

* * *

A completare ora quanto abbiamo detto di sopra, mostriamo come si può, tracciata che lo strumento abbia la curva dell'odografo, costruire la curva della *traiettoria.*

Indicando con X, Y le coordinate di un punto della traiettoria, si hanno, come si sa, le formole

$$\begin{cases} g \,.\, dX = - v^2 \, d\alpha \\ g \,.\, dY = - v^2 \operatorname{tg} \alpha \,.\, d\alpha \,, \end{cases} \tag{10}$$

da cui colle apposizioni (2) si hanno le altre:

$$\begin{cases} gX = \displaystyle\int \frac{e^{2x}\, dy}{\sqrt{1 - y^2}} \\ Y = - \displaystyle\int \frac{y}{\sqrt{1 - y^2}} \, dX \end{cases} \tag{11}$$

dove nella prima, x e y si intendono legati dall'equazione dell'odografo

$$y = F(x) \quad \text{ovvero} \quad x = F_1(y), \tag{12}$$

e nella seconda y e X si intendono legati dall'equazione ottenuta colla integrazione della prima cioè da

$$gX = \varphi(y), \quad \text{ovvero} \quad y = \varphi_1(gX). \tag{13}$$

Cosicchè le (11) sono equivalenti a

$$\begin{cases} gX = \displaystyle\int \frac{e^{2F_1(y)}\,dy}{\sqrt{1 - F_1^2(y)}} \\ gY = -\displaystyle\int \frac{\varphi_1(gX)}{\sqrt{1 + \varphi_1^2(gX)}}\,d(gX). \end{cases} \tag{14}$$

L'integrale della seconda è l'equazione della traiettoria

$$gY = \omega(gX) \tag{15}$$

ovvero anche

$$Y_1 = \omega(X_1). \tag{16}$$

Ciò posto sia data (v. fig. 3) la curva $r = f(x)$ della resistenza, e mediante lo strumento deduciamone l'odografo $y = F(x)$.

Sul medesimo foglio di disegno tracciamo la curva esponenziale servendoci dell'integrafo per equazioni differenziali lineari da me costruito e illustrato in parecchi lavori precedenti ([1]), e sia essa la curva AE; sia OE $=$ $= 1 = 15$ cm.

Dalla curva F possiamo dedurre per punti la curva di ordinata

$$z = \frac{e^{2F_1(y)}}{\sqrt{1 - F_1^2(y)}}$$

procedendo nel seguente modo:

Tracciate da un punto a di F le due coordinate aB, aC, si raddoppii OC in D, e si trovi la corrispondente ordinata DA della curva esponenziale, e indi si riporti A in M con una retta parallela ad x. Con centro B e con un'apertura di compasso eguale ad 1, cioè a 15 cm., si segni il punto N, in modo che sarà ON $= \sqrt{1 - y^2}$, essendo OB $= y$.

Si congiunga NM, e da F, tale che sia OF $=$ OE $= 1 = 15$ cm., si conduca la parallela FP a NM. Con un arco di cerchio di centro O si ri-

([1]) E. Pascal, *L'integratore meccanico per le equazioni differenziali lineari di 1º ordine e per altre equazioni differenziali* (Rend. Accad. Lincei (5), tom. 18, 1909, 2º sem.; Giorn. di Batt. (3), tom. 48, 1910); *L'uso e le applicazioni dell'integratore meccanico per equazioni differenziali* (Giorn. di Batt. (3), tom. 49, 1911).

porti B in Q, e il punto a' di coordinate OP, OQ, sarà il richiesto punto trasformato di a. In tal modo possiamo costruire per punti la curva di equazione

$$z = \varphi'(y),$$

Fig. 3.

per la quale l'antico asse delle x figura ora come asse delle y, e l'antico asse delle y, come asse delle z.

Coll' integrafo per le quadrature di Abdank-Abakanowicz integriamo questa curva e otteniamo la curva di equazione

$$gX = \varphi(y).$$

Ciò fatto passiamo all'altra figura (v. fig. 4).

Da un punto a di quest'ultima curva, tracciate le due coordinate aB, aC, si riporti B in D con un arco di cerchio di centro O. Indi con centro C si faccia CH = OK = 1 = 15 cm. e da K si conduca KE parallela a HC.

Fig. 4.

Con un arco di cerchio di centro O si riporti E in F ed OF sarà eguale a $\frac{y}{\sqrt{1-y^2}}$.

Il punto a' trasformato di a sarà quello di coordinate OD, OF, e si otterrà così la curva $a'\,b'\,c'$, il cui integrale, ottenuto coll'integrafo per le quadrature, sarà la *traiettoria* $Y = \omega(X)$.

Se la resistenza fosse zero, cioè se la curva di resistenza fosse l'asse delle x della figura 3, la curva $a'\,b'\,c'$ della figura 4 dovrebbe risultare una retta, cosicchè il suo integrale risulterebbe precisamente una parabola. Quanto più la predetta curva $a'\,b'\,c'$ si sposta da una retta, tanto più la traiettoria si sposterà da una parabola.

Meccanica. — *Sulla integrazione dell'equazione delle onde smorzate col metodo delle caratteristiche.* Nota del Corrispondente O. Tedone.

1. *Alcune formole relative alla teoria delle funzioni di Bessel.* — Poniamo, con notazione abituale,

$$(1) \qquad J_n(x) = \sum_0^\infty {}_i (-1)^i \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^{n+2i}}{i!\,(n+i)!} \quad , \quad I_n(x) = \sum_0^\infty {}_i \frac{\left(\frac{x}{2}\right)^{n+2i}}{i!\,(n+i)!} \,,$$

n essendo quindi un numero intero. Vogliamo dimostrare che sussistono le due formole:

$$(2) \qquad \begin{cases} J_1(x) = \displaystyle\int_0^1 \frac{J_0[x(1-t)]\, J_1(xt)}{t}\, dt \,, \\[2ex] I_1(x) = \displaystyle\int_0^1 \frac{I_0[x(1-t)]\, I_1(xt)}{t}\, dt \,, \end{cases}$$

di cui una è conseguenza dell'altra. Consideriamo perciò soltanto la seconda che è quella che noi adopereremo e notiamo che

$$\frac{I_0[x(1-t)]\, I_1(xt)}{t} = \sum_0^\infty {}_i A_i \left(\frac{x}{2}\right)^{1+2i}$$

con

$$A_i = \sum_0^i {}_j \frac{(1-t)^{2j}\, t^{2i-2j}}{j!\, j!(i-j)!\, (i-j+1)!} \,,$$

per cui

$$\int_0^1 \frac{I_0[x(1-t)]\, I_1(xt)}{t}\, dt = \sum_0^\infty {}_i B_i \left(\frac{x}{2}\right)^{1+2i}$$

con

$$(3) \qquad B_i = \frac{1}{(2i+1)!} \sum_0^i {}_j \frac{1}{i-j+1} \binom{2j}{j} \binom{2i-2j}{i-j} = \frac{1}{(2i+1)!} \sum_0^i {}_j \frac{1}{j+1} \binom{2j}{j} \binom{2i-2j}{i-j} \,.$$

Le (2) saranno dimostrate se proviamo che

$$(3') \qquad B_i = \frac{1}{i!\,(i+1)!}$$

il che equivale a dimostrare la notevole identità numerica

$$(4) \qquad \binom{2i+1}{i} = \sum_0^i {}_j \frac{1}{j+1} \binom{2j}{j} \binom{2i-2j}{i-j} \,.$$

A questo scopo, teniamo conto che $B_0 = 1$ e che, in conseguenza delle due espressioni (3) di B_i, è

$$B_i - \frac{1}{i(i+1)} B_{i-1} = - \frac{1}{i(i+1)(2i+1)} B_{i-1} + \frac{1}{(2i+1)\, i!\, (i+1)!}$$

ossia

$$(5) \qquad B_i - \frac{2}{(i+1)(2i+1)} B_{i-1} = \frac{1}{(2i+1)\, i!\, (i+1)!} \, .$$

Queste equazioni (5) sono soddisfatte dai valori (3′) delle B_i e fissato il valore di $B_0 = 1$, non ammettono alcun'altra soluzione. Dunque ecc.

2. *Inversione di alcuni integrali.* — Trascurando di occuparci della prima delle (2) dalla quale, del resto, si ricavano analoghe conseguenze che dalla seconda, osserviamo che a quest'ultima si può dare la forma

$$(2') \qquad I_1(x_1 - x_0) = \int_{x_0}^{x_1} \frac{I_0(x_1 - x)\, I_1(x_0 - x)}{x_0 - x} \, dx$$

e mostra subito, con l'aiuto della nota formola d'inversione d'integrali di Dirichlet, che le due equazioni:

$$(6) \qquad \Phi(x_0) - \Phi(0) = \int_0^{x_0} \varphi(x)\, I_0(x_0 - x)\, dx$$

$$(7) \qquad \varphi(x_0) = \Phi'(x_0) - \int_0^{x_0} [\Phi(x) - \Phi(0)] \, \frac{I_1(x_0 - x)}{x_0 - x} \, dx$$

sono l'una conseguenza dell'altra. Ciascuna di esse è un'equazione integrale di cui l'altra offre la soluzione.

Proponiamoci ora di trovare la funzione $\varphi(x)$ che soddisfa all'equazione

$$(8) \qquad \Phi(x_0) = \int_0^{x_0} \varphi(x)\, I_1(x_0 - x)\, dx$$

in cui, per semplicità, abbiamo, senz'altro, indicato con $\Phi(x_0)$ una funzione nota che si annulla per $x_0 = 0$ insieme alla derivata prima. Perciò integriamo, una volta, l'equazione (8), rispetto ad x_0 da 0 ad x_0 ed un'altra volta, deriviamola rispetto alla stessa variabile. Si trovano così le due equazioni:

$$(9) \qquad \int_0^{x_0} \varphi(x)\, I_0(x_0 - x)\, dx - \int_0^{x_0} \varphi(x)\, dx = \int_0^{x_0} \Phi(x)\, dx \, ,$$

$$(10) \qquad \Phi'(x_0) = \int_0^{x_0} \varphi(x)\, I_1'(x_0 - x)\, dx =$$

$$= \int_0^{x_0} \varphi(x) \left[I_0(x_0 - x) - \frac{I_1(x_0 - x)}{x_0 - x} \right] dx \, .$$

Da queste due equazioni si ottiene l'altra

$$\int_0^{x_0} \varphi(x) \frac{I_1(x_0 - x)}{x_0 - x} dx - \int_0^{x_0} \varphi(x)\, dx = \int_0^{x_0} \Phi(x)\, dx - \Phi'(x_0)$$

la quale, moltiplicata per $I_0(x_1 - x_0)\, dx_0$ ed integrata, rispetto ad x_0, fra 0 ed x_1, ci dà

$$\int_0^{x_1} \varphi(x)\, I_1(x_1 - x)\, dx - \int_0^{x_1} I_0(x_1 - x_0)\, dx_0 \int_0^{x_0} \varphi(x)\, dx =$$

$$= \int_0^{x_1} I_0(x_1 - x_0)\, dx_0 \left[\int_0^{x_0} \Phi(x)\, dx - \Phi'(x_0) \right] =$$

$$= - \Phi(x_1) + \int_0^{x_1} \Phi(x)\, dx \left[\int_x^{x_1} I_0(x_1 - x_0)\, dx_0 - I_1(x_1 - x) \right].$$

E questa equazione con l'aiuto della data (8), diventa

$$\int_0^{x_1} I_0(x_1 - x_0)\, dx_0 \int_0^{x_0} \varphi(x)\, dx = 2\,\Phi(x_1) + \tag{11}$$

$$+ \int_0^{x_1} \Phi(x)\, dx \left[I_1(x_1 - x) - \int_x^{x_1} I_0(x_1 - x_0)\, dx_0 \right].$$

Essa è dello stesso tipo della (6): e possiamo avere, quindi, facilmente, prima $\int_0^{x_1} \varphi(x)\, dx$ e poi $\varphi(x_1)$. Si ottiene la funzione $\varphi(x)$, per via più semplice, osservando che, a causa della (9),

$$\frac{d}{dx_1} \int_0^{x_1} I_0(x_1 - x_0)\, dx_0 \int_0^{x_0} \varphi(x)\, dx = \frac{d}{dx_1} \int_0^{x_1} \varphi(x)\, dx \int_x^{x_1} I_0(x_1 - x_0)\, dx_0 =$$

$$= \int_0^{x_1} \varphi(x)\, I_0(x_1 - x)\, dx = \int_0^{x_1} \varphi(x)\, dx + \int_0^{x_1} \Phi(x)\, dx.$$

Basta, perciò, derivare la (11) due volte rispetto ad x_1 per avere

$$\varphi(x_1) = - \Phi(x_1) + 2\Phi''(x_1) - \frac{d}{dx_1} \int_0^{x_1} \Phi(x) \frac{I_1(x_1 - x)}{x_1 - x}\, dx. \tag{12}$$

3. *Integrazione dell'equazione delle onde smorzate.* — L'equazione delle onde smorzate è l'equazione

$$c^2 \Delta^2 \psi = \alpha^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} + 2\beta \frac{\partial \psi}{\partial t} \tag{13}$$

con c^2, α^2 e β costanti positive; ed è l'equazione che regge la propagazione delle onde in un mezzo dispersivo. La difficoltà sostanziale della integrazione della (13) col metodo delle caratteristiche consiste nell'inversione di un certo integrale, precisamente nell'inversione di un integrale del tipo (8),

e che fin'ora era stata conseguita ricorrendo ai teoremi più generali come quelli del Volterra. Noi parliamo dell'equazione delle onde smorzate perchè questa è la più rappresentativa del suo tipo. In effetti, contemporaneamente alla (13), noi eseguiamo l'integrazione di ogni equazione lineare a coefficienti costanti che contiene le derivate seconde come la (13), ma che può contenere anche tutte le derivate prime e la funzione incognita.

Ponendo, nella (13), $\psi = e^{-\frac{\beta}{\alpha^2}t}\varphi$, e cambiando proporzionalmente x, y, z, t, possiamo ridurre la (13) alla forma

$$(14) \qquad \Delta^2\varphi - \frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} + \varphi = 0 .$$

È di questa equazione che ora noi vogliamo occuparci. Se indichiamo con Σ una varietà regolare e chiusa nello spazio lineare a quattro dimensioni (x, y, z, t) e poniamo

$$(15) \qquad \mathrm{D}\varphi = \frac{\partial\varphi}{\partial x}\cos nx + \frac{\partial\varphi}{\partial y}\cos ny + \frac{\partial\varphi}{\partial z}\cos nz - \frac{\partial\varphi}{\partial t}\cos nt ,$$

per cui $\mathrm{D}\varphi$ è il simbolo di derivata conormale a Σ, ossia della derivata nella direzione simmetrica alla direzione normale (interna) a Σ rispetto all'asse t, secondo la notevole denominazione ed osservazione del d'Adhémar, vale il teorema di reciprocità, per la (14), nello spazio ricordato (x, y, z, t),

$$(16) \qquad \int_\Sigma [\varphi' \mathrm{D}\varphi - \varphi \mathrm{D}\varphi'] \, d\Sigma = 0 ,$$

in cui φ e φ' sono due integrali della (14) regolari nell'interno e sulla varietà Σ.

Sia ora Σ una varietà regolare aperta che sia incontrata in un punto solo da ogni parallela all'asse t quando non si riduca ad una porzione di varietà cilindrica con le generatrici parallele allo stesso asse. Consideriamo quindi una porzione S'_4 dello spazio (x, y, z, t) limitata dalla varietà conica C:

$$a(t_1 - t) = \sqrt{(x_1 - x)^2 + (y_1 - y)^2 + (z_1 - z)^2} = r ,$$

dove x_1, y_1, z_1, t_1 sono le coordinate di un punto fisso, dalla varietà cilindrica c:

$$(x_1 - x)^2 + (y_1 - y)^2 + (z_1 - z)^2 = \varepsilon^2 ,$$

ε essendo una quantità che poi faremo tendere a zero e da una porzione di Σ; e supponiamo, per fissare le idee, che in S'_4 sia $t_1 \geq t$. Applicando la (16) in questa regione, nell'ipotesi che φ sia un integrale della (14)

regolare in tutta la regione S_4 che si ottiene da S'_4 facendo tendere ε a zero, mentre

$$\varphi' = \left(\frac{t_1 - t}{r} - 1\right) \frac{I_1\left[\sqrt{(t_1 - t)^2 - r^2}\right]}{\sqrt{(t_1 - t)^2 - r^2}}, \tag{17}$$

al limite, si ottiene subito la formola

$$4\pi \int_{t_0}^{t_1} \varphi(x_1, y_1, z_1, t)\, I_1(t_1 - t)\, dt = \int_{\Sigma} [\varphi\, D\varphi' - \varphi'\, D\varphi]\, d\Sigma\,, \tag{18}$$

t_0 indicando il valore di t nel punto d'incontro di Σ con la retta $x = x_1$, $y = y_1$, $z = z_1$ del nostro spazio a quattro dimensioni. Essendo la (18) del tipo della (8), basta applicare la formola (12), per ottenere $\varphi(x_1, y_1, z_1, t_1)$. Si trova così

$$\varphi(x_1, y_1, z_1, t_1) = -\Phi + 2\frac{\partial^2 \Phi}{\partial t_1^2} - \frac{\partial}{\partial t_1} \int_{t_0}^{t_1} \Phi \frac{I_1(t_1 - t)}{t_1 - t}\, dt, \tag{19}$$

dove Φ ora rappresenta il secondo membro di (18) diviso per 4π.

Chimica. — *Paranitroaniline ortoalogenate e loro derivati.* Nota del Socio G. Körner e del dott. Contardi.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Meccanica. — *Flusso di energia e velocità di gruppo.* Nota di Maria Ferrari, presentata dal Socio T. Levi-Civita.

Il Reynolds, prendendone il concetto da Stokes, considerò [1] e determinò in modo preciso il flusso di energia meccanica dovuto a treni d'onde propagantesi, con velocità poco diverse, in un liquido infinitamente profondo; e chiamò *velocità di gruppo* quella corrispondente a tale flusso.

Lord Rayleigh rilevò poi [2] il significato cinematico della velocità di gruppo, ed estese l'indagine di Reynolds, stabilendo che, per tutte le onde irrotazionali, in un canale di qualsiasi profondità, la velocità con cui si propaga l'energia sempre coincide colla velocità di gruppo.

Egli raggiunse questo risultato mediante indipendente e diretto calcolo della energia e del suo flusso da un lato, della velocità di gruppo dall'altro.

[1] *On the rate of progression of groups of waves and the rate at which energy is transmithed by waves*, Sc. Papers, vol. I, 1869-1882 (Nature, 1877).

[2] Theory of Sound, 1877; *On progressive waves*, Sc. Paper, vol. I (1869-1881) (Proc. Lond. Math. Soc., 1877).

Ebbe però l'intuizione, chiaramente espressa alla fine della citata Memoria, che vi sia fra i due elementi un qualche legame più intimamente rispondente alla natura del fenomeno e constatabile senza calcoli formali.

Le indagini sistematiche sul flusso di energia, instituite in seguito da Poynting, Wien e Volterra, schiudono la via a soddisfare il desiderato di Lord Rayleigh. Tale appunto è lo scopo delle presente Nota.

1. *Generalità concernenti la localizzazione e il flusso dell'energia.* — Supponiamo di conoscere, per un determinato tipo di fenomeni fisici o meccanici, la legge con cui è distribuita la energia nei varî punti del campo S, nel quale il fenomeno si svolge. Si vuol dire con ciò che è assegnata come funzione del posto e del tempo la densità ε di tale distribuzione di energia; per modo che $\varepsilon d\mathrm{S}$ rappresenta la quantità di energia contenuta (ad un generico istante t) nell'elemento $d\mathrm{S}$.

Siamo così in grado di esprimere la variazione di essa durante un tempuscolo dt, che è

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}\, d\mathrm{S}\, dt\,.$$

2. È sempre possibile (ed in infiniti modi) di determinare un vettore χ, funzione uniforme dei punti del nostro campo, per il quale sia (in ogni tempo t)

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \operatorname{div} \chi = 0\,. \tag{1}$$

Un tale vettore si può interpretare come *corrente o flusso di energia.*

Introduciamo infatti un nuovo vettore U legato a χ dalla relazione

$$\chi = \varepsilon \mathrm{U} \tag{2}$$

e confrontiamo la

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \operatorname{div}(\varepsilon \mathrm{U}) = 0\,,$$

immediata conseguenza della (1), colla nota equazione di continuità.

È chiaro allora che, assimilando ε alla densità di un fluido materiale in movimento, U si identifica alla sua velocità; rimane perciò giustificata la interpretazione di χ.

3. *Osservazione.* — La (1) determina una distribuzione vettoriale a meno di un vettore solenoidale. Si può quindi, trovata una espressione per la corrente di energia, ricavarne infinite altre, tutte egualmente soddisfacenti la (1) e perciò suscettibili di una eguale interpretazione, sovrapponendo un'arbitraria distribuzione solenoidale.

4. *Flusso assoluto e flusso relativo.* — Le considerazioni finora istituite valgono manifestamente qualunque sia il sistema di assi $Oxyz$ a cui

si intende riferita la specificazione del posto nel campo. Ne rimangono subordinate la funzione $\varepsilon(x, y, z, t)$ e conseguentemente il flusso χ $\left(e\mathrm{U} = \frac{1}{\varepsilon}\chi\right)$.

Non è difficile ricercare come si comportino densità e flusso quando si passi dal triedro $Oxyz$ ad altro triedro $\Omega x^\star y^\star z^\star$ dotato rispetto al primo di moto qualunque. Per la densità è sufficiente osservare che, essendo ε in un determinato posto indipendente dagli assi di riferimento, essa conserva lo stesso valore; o, più precisamente, la $\varepsilon^\star(x^\star, y^\star, z^\star, t)$ non è altro che la ε in cui sia materialmente sostituito alle coordinate x, y, z, le loro espressioni in termini di $x^\star, y^\star, z^\star, t$. Rispetto al flusso, ricordando la (2), si vede evidentemente che la modificazione subìta da χ si può tutta riportare a quella subìta dal fattore U; e per quest'ultima basta ricorrere a ben note considerazioni di cinematica.

Infatti la nuova determinazione $\mathrm{U}^\star$, riferentesi agli assi $\Omega x^\star y^\star z^\star$ deve essere legata ad U (velocità riferita al primitivo sistema $Oxyz$) della formola fondamentale del moto relativo

$$\mathrm{U} = \mathrm{U}^\star + \tau, \tag{3}$$

τ indicando la velocità di trascinamento (del posto che si considera) dovuta al moto del triedro $\Omega x^\star y^\star z^\star$ rispetto agli assi $Oxyz$.

5. Non sarà inutile aggiungere che il vettore τ è funzione soltanto di t, se il triedro $\Omega x^\star y^\star z^\star$ è animato di moto traslatorio; che se invece $\Omega x^\star y^\star z^\star$ fosse animato di moto rigido qualsiasi, e fossero $\mathbf{v}_0$ e ω le caratteristiche del moto rispetto al centro di riduzione Ω, si avrebbe nel posto generico P,

$$\tau = \mathbf{v}_0 + \omega \wedge (\Omega - \mathrm{P}).$$

La (3) assegna così in ogni caso la modificazione da apportarsi ad U e, di conseguenza, al flusso χ, quando si cambiano gli assi di riferimento.

6. *Caso stazionario.* — Quando si tratta di fenomeni aventi comportamento stazionario rispetto ad un determinato riferimento, la densità di energia, in quanto espressa mediante le corrispondenti coordinate, deve naturalmente ritenersi indipendente dal tempo. La (1) si riduce allora a

$$\operatorname{div} \chi = 0$$

e si può quindi (a meno della solita distribuzione solenoidale) assumere

$$\chi = 0,$$

ossia riguardare nullo il flusso di energia.

7. *Caso periodico.* — Supponiamo, più generalmente, che rispetto ad un generico riferimento il considerato fenomeno e, con esso, la densità ε del-

l'energia sia funzione periodica di t, di periodo T. Sarà in tal caso $\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$ pure funzione periodica, di *valor medio nullo*.

Ora dalla (1), indicando con [ ] i valori medî di una generica funzione di t, si ha

$$\left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}\right] + \operatorname{div}[\chi] = 0 .$$

Ne consegue

$$\operatorname{div}[\chi] = 0$$

e quindi (a meno della solita distribuzione solenoidale)

$$[\chi] = 0 ,$$

ed ancora

$$[\mathrm{U}] = 0 .$$

Il fatto che il flusso χ risulta di valor medio nullo ha particolare importanza fisica ravvicinando (per quanto concerne il comportamento globale) questi fenomeni a quelli stazionarî.

Manca infatti in entrambi i casi un vero e proprio trasporto di energia; ed il flusso attraverso una generica sezione è da ritenersi: o rigorosamente nullo (caso stazionario) od oscillante nei due sensi; per modo che nella media si stabilisce un compenso (caso periodico).

8. *Onde semplici in un canale rettilineo.* — Consideriamo un canale a fondo orizzontale e sponde verticali col medesimo stato di moto in tutti i piani paralleli alle sponde.

Limitiamoci a due dimensioni e riferiamoci ad assi fissi, assumendo l'asse OX orizzontale coincidente col fondo del canale, l'asse OY verticale verso l'alto. Siano $z = x + iy$ $(i = \sqrt{-1})$ l'affissa di una particella qualunque P (del liquido che occupa il canale), u, v le componenti della sua velocità, $w = u - iv$.

Se si tratta, in particolare, di onde irrotazionali (di tipo permanente) le quali si propaghino nel senso delle x positive con velocità costante c, si può, secondo la classica teoria di prima approssimazione, attribuire a w l'espressione [1]

$$w = \alpha \cos k(z - ct + \beta) \tag{4}$$

dove α è una costante (reale, infinitesima) *a priori* arbitraria che dipende

[1] Ciò risulta assai facilmente, dando mediante la rappresentazione complessa forma alquanto più compendiosa ai risultati ben noti. Di questa forma si è valso sistematicamente il prof. Levi-Civita nelle lezioni sulla teoria delle onde tenute lo scorso anno nella R. Università di Padova.

dall'altezza dell'onda, β è pure costante (reale, arbitraria) e k è legato a c dalla equazione di Airy

$$c^2 = \frac{gh}{R} \operatorname{tang} h . h k . \tag{5}$$

(g accelerazione di gravità, h profondità media del canale).

9. *Gruppi di onde e relativa velocità.* — Consideriamo ora un insieme, gruppo o treno, di n onde semplici dotate ciascuna di velocità propria.

Nei limiti della teoria di prima approssimazione, esse si possono sovrapporre, pur seguitando a rimanere soddisfatte tutte le condizioni dinamiche. La espressione della velocità nel moto risultante dalla sovrapposizione sarà del tipo

$$w = \sum_1^n {}_r\, \alpha_r \cos k_r (z - c_r t + \beta_r) \tag{6}$$

con ovvio significato delle lettere.

Rileviamo che, mentre ciascuno dei moti ondosi componenti ha carattere permanente rispetto ad un osservatore animato dalla corrispondente velocità di propagazione, non esiste, in generale, alcun osservatore (alcun sistema $\Omega x^\star y^\star$) rispetto a cui il moto del gruppo appaia stazionario, od anche soltanto periodico.

10. Proviamoci infatti a porre

$$\begin{cases} x^\star = x - \nu t , \\ y^\star = y , \end{cases} \tag{7}$$

essendo ν la velocità di traslazione dei nuovi assi $\Omega x^\star y^\star$; e sostituiamo nelle (6) l'affissa z mediante la sua espressione

$$x^\star + i y^\star + \nu t = z^\star + \nu t ,$$

desunta dalla (7). Avremo

$$w = \sum_1^n {}_r\, \alpha_r \cos \{ k_r z^\star - k_r (\nu - c_r) t + \beta_r \} , \tag{8}$$

e ci sarà periodicità rispetto al tempo solo quando i coefficienti di t nei varî termini sieno tra loro commensurabili.

In particolare — a questo limiteremo la nostra indagine — quando i suddetti coefficienti risultino tutti eguali.

Ciò esige che si abbia, per qualunque r,

$$k_r (\nu - c_r) = \text{cost} \qquad (r = 1, 2, \dots, n). \tag{9}$$

Se $n = 2$, se cioè si tratta di un gruppo risultante dalla sovrapposizione di due sole onde semplici, è manifestamente sempre possibile determinare una ν per la quale la precedente condizione risulti soddisfatta.

11. Per n qualunque il fenomeno non si presenta più allo stesso modo, e una completa discussione non è troppo semplice. Se però si suppone che le c_r, e di conseguenza le k_r in base alla (5), sieno molto vicine fra loro, e precisamente così vicine da poterne trattare i divarii come quantità di primo ordine, riesce possibile soddisfare alle (9), qualunque sia il numero n delle onde che compongono il gruppo. Infatti, per l'ipotesi, le c si potranno presentare sotto la forma

$$c + \gamma_r \, dc ,$$

essendo c un loro valore medio, le γ_r costanti arbitrarie e dc trattabile alla stregua dei differenziali. Ne consegue

$$k_r = k + \frac{dk}{dc} \gamma_r \, dc \qquad (r = 1, 2, \dots n) ;$$

e la (9) diviene in conformità, a meno di termini in dc^2:

$$k(\nu - c) + \left\{ (\nu - c) \frac{dk}{dc} - k \right\} \gamma_r \, dc = \text{cost}$$

che fornisce per ν l'espressione

$$\nu = \frac{d(kc)}{dk}$$

rilevata da Lord Rayleigh, e da lui chiamata *velocità di gruppo.*

12. *Teorema di Reynolds.* — Applichiamo ad un gruppo di onde semplici (di velocità poco diversa) le considerazioni energetiche svolte nei numeri 1-7.

Rispetto agli assi $\Omega x^\star y^\star$, animati della velocità ν, il regime di moto ha carattere periodico. Si può dunque ritenere nullo (n. 7) il valore medio del flusso di energia meccanica, dovuto al nostro moto ondoso, in quanto si riferisca a tali assi. Sarà nullo, in conseguenza, il valor medio $[\mathbf{U}^\star]$ della corrispondente velocità.

D'altra parte la velocità assoluta $\mathbf{U}$, riferita cioè ad assi immobili sul fondo, è legata ad $\mathbf{U}^\star$ dalla formola generale (3). Nel caso attuale la velocità di trascinamento τ non è altro che la velocità di gruppo, cioè $\nu . \mathbf{J}$, $\mathbf{J}$ rappresentando un vettore unitario nel senso positivo dell'asse OX.

Si ha dunque

$$\mathbf{U} = \mathbf{U}^\star + \nu \mathbf{J}$$

e, prendendo i valori medî,

$$[\mathbf{U}] = \nu \mathbf{J} ;$$

da cui apparisce che la velocità (media) con cui si trasporta l'energia, coincide colla velocità di gruppo. C. d. d.

Matematica. — *Sulla equivalenza dei poliedri.* Nota del prof. ONORATO NICOLETTI, presentata dal Socio U. DINI.

Due poliedri P , P′ (o due aggregati poliedrici) si dicono, come è noto, *equivalenti*, quando è possibile decomporli in un numero finito di poliedri congruenti (equivalenza per somma) oppure quando sono differenza di due tali aggregati (equivalenza per differenza). Se P , P′ sono due tali aggregati, tra i loro angoli diedri ed il diedro piatto deve aver luogo, come il Dehn ha dimostrato, almeno una relazione lineare omogenea a coefficienti razionali; e poichè si hanno esempî di aggregati poliedrici di ugual volume, per i quali nessuna tale relazione può aver luogo, è chiaro che l'uguaglianza di volume di due aggregati poliedrici non è condizione sufficiente per la loro equivalenza ([1]).

Ma è facile vedere (riprendendo e completando i ragionamenti del Dehn) che, se due aggregati poliedrici P e P′ sono equivalenti, non solo i loro angoli diedri e l'angolo piatto, ma, in generale, anche i loro spigoli sono legati da una o più relazioni lineari omogenee a coefficienti interi; è possibile inoltre caratterizzare in modo semplice e notevole il sistema di tali relazioni. Si ottengono in tal guisa per l'equivalenza di due aggregati poliedrici, oltre quelle del Dehn, altre condizioni *necessarie*, delle quali, conviene dirlo esplicitamente, l'uguaglianza di volume non è, in generale, conseguenza. Aggiungendo questa ulteriore condizione, si ottiene un sistema di condizioni necessarie e sufficienti per l'equivalenza di due aggregati poliedrici? A questa interessante questione non mi è riuscito di rispondere.

Mi permetto di comunicare alla R. Accademia i risultati della mia ricerca, riserbandomi di darne in altro luogo le dimostrazioni.

1. Sia P un poliedro od un aggregato di poliedri, e siano $s_1 , s_2 , \ldots s_n$ le misure dei suoi spigoli, $\sigma_1 , \sigma_2 , \ldots \sigma_n$ quelle degli angoli diedri corrispondenti (essendo ad es. π la misura del diedro piatto). Diremo che il *modulo* $\{s_1 , s_2 , \ldots s_n\} \equiv \{S\}$ degli spigoli del poliedro P ha la dimensione r e scriveremo anche $[S] = r$, quando tra le $s_1 , s_2 , \ldots s_n$ hanno luogo $n - r$ e non più relazioni lineari omogenee, indipendenti, a *coefficienti razionali*, o, ciò che è lo stesso, quando le $s_1 , s_2 , \ldots s_n$ possono esprimersi linearmente ed omogeneamente, con *coefficienti razionali*, per r quantità $\xi_1 , \xi_2 , \ldots \xi_r$, ma questo non è possibile per valori minori di r. Analogamente, detta s

([1]) Cfr. Dehn, *Ueber dem Rauminhalt* (Math. Annalen, Bd 55, S. 465). Per la bibliografia sull'argomento consulta: Amaldi, *Sulla teoria della equivalenza* in *Questioni riguardanti le matematiche elementari* di F. Enriques (Bologna, Zanichelli, 1912, vol. I, pp. 173-190).

la dimensione del modulo $\{\Sigma\} \equiv \{\sigma_1, \sigma_2, \ldots \sigma_n\}$ dei diedri di P, le σ_1, $\sigma_2, \ldots \sigma_n$ si esprimeranno linearmente ed omogeneamente, ancora con coefficienti razionali, per s quantità $\eta_1, \eta_2, \ldots \eta_s$.

Consideriamo ora l'espressione $\sum_1^n {}_i s_i \sigma_i$; esprimendo le s_i per le ξ, le σ_i per le η, essa diventa una forma bilineare, a coefficienti razionali, nelle ξ e nelle η, e può *razionalmente* ridursi ad una forma normale $\sum_1^\alpha {}_t f_t \varphi_t$ (con $\alpha \leq r$, $\alpha \leq s$), essendo le $f_1 \ldots f_\alpha$ $(\varphi_1, \varphi_2, \ldots \varphi_\alpha)$ delle combinazioni lineari omogenee, *indipendenti ed a coefficienti razionali*, delle $s_1 \ldots s_n$ (delle $\sigma_1 \ldots \sigma_n$). In altre parole, ciascuna $f_t(\varphi_t)$ appartiene al modulo $\{S\}$ ($\{\Sigma\}$) ed i moduli $\{F\} = \{f_1 f_2 \ldots f_\alpha\}$, $\{\Phi\} = \{\varphi_1 \varphi_2 \ldots \varphi_\alpha\}$ hanno la dimensione α.

Una tale forma *ridotta* $\sum_1^\alpha {}_t f_t \varphi_t$ è determinata a meno di una sostituzione lineare omogenea, non degenere, a *coefficienti razionali*, sulle $f_1, f_2, \ldots f_\alpha$ e della contragrediente sulle $\varphi_1 \ldots \varphi_\alpha$; il numero α dei suoi termini si dirà il rango del poliedro (o dell'aggregato poliedrico) P, i segmenti $f_1 \ldots f_\alpha$, ed i diedri $\varphi_1, \varphi_2, \ldots \varphi_\alpha$ *segmenti* e *diedri caratteristici*.

Ad es., un poliedro regolare, per il quale sia s il numero degli spigoli, l la misura dello spigolo, λ quella del diedro, ha come forma ridotta $sl\lambda$; un prisma, di cui sia l lo spigolo, $s_1, s_2, \ldots s_n$ i lati di una base, ha come forma ridotta $\left\{ \sum_1^n {}_i s_i + l(n-2) \right\} \pi = f\pi$; un tetraedro trirettangolo isoscele, di cui si dica l la misura dello spigolo di un diedro retto ed α' il diedro acuto (che è incommensurabile con π) ha come forma ridotta

$$3l\sqrt{2}\,\alpha' + 3l\frac{\pi}{2}, \text{ ecc.}$$

2. Ciò premesso, siano P e P' due aggregati poliedrici equivalenti (per somma o per differenza), si dicano α, α' i loro ranghi, $\sum_1^\alpha {}_t f_t \varphi_t$, $\sum_1^{\alpha'} {}_u f'_u \varphi'_u$ due loro forme ridotte. Un ragionamento analogo a quello del Dehn dimostra il teorema fondamentale:

Tra i segmenti caratteristici dei due aggregati poliedrici hanno luogo una o più relazioni lineari omogenee a coefficienti razionali interi (¹). *Tutte le relazioni di tale forma siano le*

$$\Theta_i(f, f') = 0 \quad (i = 1, 2, \ldots q < \alpha + \alpha'). \tag{1}$$

È possibile determinare un sistema fondamentale di soluzioni razionali

(¹) Può fare eccezione il solo caso in cui si abbia $\alpha = \alpha' = 1, \varphi = \varphi' = \pi$.

intere delle (1) $f_t^{(\rho)}$, $f_u'^{(\rho)}$ ($\varrho = 1, 2, \ldots, \alpha + \alpha' - q$), *per le quali valgano le congruenze*

$$(2) \qquad \sum_1^{\alpha}{}_t f_t^{(\rho)} \varphi_t \equiv \sum_1^{\alpha'}{}_u f_u'^{(\rho)} \varphi_u' \pmod{\pi}.$$

Si trae di qui una disuguaglianza notevolissima Dalle (1) segue che il modulo $\{f, f'\}$ ha la dimensione $\alpha + \alpha' - q$; dalle (2) segue analogamente che il modulo $\{\varphi, \varphi', \pi\}$ ha una dimensione non maggiore di $q + 1$; si ha dunque (indicando sempre il simbolo $[M]$ la dimensione di un modulo $\{M\}$) la disuguaglianza;

$$(A) \qquad [f, f'] + [\varphi, \varphi', \pi] \leq \alpha + \alpha' + 1.$$

Sia ora ad es.: $\alpha \geq \alpha'$; osservando che è:

$$(3) \qquad [f, f'] \geq [f] \geq \alpha \quad ; \quad [\varphi, \varphi', \pi] \geq [\varphi] \geq \alpha,$$

e quindi

$$[f, f'] + [\varphi, \varphi', \pi] \geq 2\alpha,$$

dalla (A) si trae:

$$\alpha' \leq \alpha \leq \alpha' + 1;$$

cioè il teorema:

Due aggregati poliedrici equivalenti hanno ranghi uguali oppure differenti di una unità.

3. Una discussione, un po' minuta, ma senza difficoltà, dimostra il teorema seguente:

Siano P, P′ *due aggregati poliedrici equivalenti;* α, α' (*con* $\alpha \geq \alpha'$) *i loro ranghi,* $\sum_1^{\alpha}{}_\rho f_\rho \varphi_\rho$, $\sum_1^{\alpha'}{}_\sigma f_\sigma' \varphi_\sigma'$ *due loro forme ridotte. Sono possibili solo i casi seguenti:*

I) È $\alpha = \alpha'$ *ed il diedro piatto* π *non appartiene al modulo dei diedri caratteristici dei due aggregati poliedrici* [1]. *I due aggregati hanno forme ridotte identiche* (*o razionalmente equivalenti*)

$$(I) \qquad (P) \sum_1^{\alpha}{}_\rho f_\rho \varphi_\rho \quad ; \quad (P') \sum_1^{\alpha}{}_\rho f_\rho \varphi_\rho. \qquad (\pi \not\equiv 0 \pmod{\{\varphi_1 \ldots \varphi_\alpha\}}).$$

II) *È ancora* $\alpha = \alpha'$ *ed il diedro piatto appartiene al modulo* $\{\Phi, \Phi'\}$. *Sono allora possibili due ipotesi:*

[1] Non esiste cioè alcuna relazione lineare omogenea a coefficienti interi tra le $\varphi_1 \ldots \varphi_\alpha$, $\varphi_1' \ldots \varphi'_{\alpha'}$ e π.

a) *il diedro piatto non appartiene nè al modulo* $\{\Phi\}$, *nè al modulo* $\{\Phi'\}$. *Come forme ridotte dei due aggregati possono prendersi le forme*

$$(\mathrm{II})_1 \qquad (\mathrm{P}) \sum_1^{\alpha} {}_\rho f_\rho \varphi_\rho \quad ; \quad (\mathrm{P}') \sum_1^{\alpha} f_\rho (\varphi_\rho + k_\rho \pi) \qquad (\pi \not\equiv 0 \pmod{\{\Phi\}})$$

essendo le k_ρ *numeri razionali, non tutti nulli;*

b) *il diedro piatto appartiene ad uno dei due moduli* $\{\Phi\}$, $\{\Phi'\}$; *appartiene allora anche all'altro. Come forme ridotte dei due aggregati possono prendersi le due*

$$(\mathrm{II})_2 \qquad (\mathrm{P}) \sum_1^{\alpha-1} {}_\rho f_\rho \varphi_\rho + f_\alpha \pi \quad ; \quad (\mathrm{P}') \sum_1^{\alpha-1} {}_\rho f_\rho \varphi_\rho + f'_\alpha \pi$$

$$(\pi \not\equiv 0 \pmod{\{\varphi_1 \dots \varphi_{\alpha-1}\}}) .$$

III) *È* $\alpha = \alpha' + 1$, *come forme ridotte dei due aggregati poliedrici possono prendersi*

$$(\mathrm{P}) \sum_1^{\alpha-1} {}_\rho f_\rho \varphi_\rho + f_\alpha \pi \quad ; \quad (\mathrm{P}') \sum_1^{\alpha-1} {}_\rho f_\rho \varphi_\rho ; \qquad (\pi \not\equiv 0 \,(\mathrm{modd}\, \{\varphi_1 \dots \varphi_{\alpha-1}\})) .$$

E tutti questi casi sono effettivamente possibili.

Se in particolare è $\alpha' = 1$, si hanno i casi seguenti:

(I)*	(P) $f\varphi$	, (P') $f\varphi$	, $[\varphi, \pi] = 2$
(II)$_1$*	(P) $f\varphi$	, (P') $f(\varphi + k\pi)$	, $[\varphi, \pi] = 2$, k raz$^{le} \neq 0$
(II)$_2$*	(P) $f\pi$	, (P') $f'\pi$	
(III)*	(P) $f_1\varphi + f_2\pi$	, (P') $f_1\varphi$	, $[\varphi, \pi] = 2$.

4. Esempii. — *a*) Abbiamo visto che un prisma ha come forma ridotta $f\pi$, con $f = \Sigma s_i + l(n-2)$; ne segue:

Un poliedro equivalente ad un prisma ha il rango 1 *e* π *come angolo caratteristico.*

E questo si verifica subito negli esempî noti di poliedri equivalenti ad un prisma (tetraedri di Hill, piramide di Iuel).

b) *Se un aggregato poliedrico è equivalente alla somma di un numero finito di aggregati simili ad esso, ha il rango* 1 *e* π *come angolo caratteristico.*

Questa proposizione vale in particolare quando P possa decomporsi in m^3 $(m \geq 2)$ aggregati simili ad esso nel rapporto $\frac{1}{m}$ di similitudine.

E si verifica agevolmente che i tetraedri di Hill, la piramide di Iuel possono decomporsi in tal modo.

c) Gli angoli diedri dei poliedri regolari, diversi dal cubo, sono incommensurabili con π. Ne segue:

Due poliedri regolari equivalenti sono congruenti.

Un poliedro regolare, diverso dal cubo, non può essere equivalente ad un aggregato di poliedri regolari della stessa specie.

d) In un tetraedro trirettangolo isoscele l'angolo diedro acuto α' è legato al diedro α del tetraedro regolare dalla relazione

$$2\alpha' + \alpha = \pi$$

ed è quindi, come α, incommensurabile con π. Ne segue:

Un aggregato di tetraedri trirettangoli isosceli non può essere equivalente ad un prisma.

Un aggregato di tetraedri trirettangoli isosceli non è mai equivalente ad un aggregato di tetraedri regolari.

e) Si consideri in un cubo di lato l un vertice A e gli altri B, C, D opposti ad A nelle tre faccie che concorrono in A. Congiungendo questi quattro vertici, il cubo viene diviso in un tetraedro regolare di lato $l\sqrt{2}$ ed in quattro tetraedri trirettangoli isosceli di lato l. La forma ridotta del cubo è $6l\pi$; per l'aggregato considerato si ha

$$\Sigma s_i \sigma_i = 6l\sqrt{2}\,\alpha + 4\left(3l\frac{\pi}{2} + 3l\sqrt{2}\,\alpha'\right)$$

ed avendosi $2\alpha' + \alpha = \pi$, la forma ridotta di esso aggregato è

$$6l(1 + \sqrt{2})\,\pi\,;$$

si ha dunque il caso $(\mathrm{II})_2^*$ del n. 4.

f) In un ottaedro regolare di lato l i tre piani condotti per il centro e per i tre lati di una faccia lo dividono in otto tetraedri trirettangoli isosceli di lato $\frac{l}{\sqrt{2}}$. Indicando con β l'angolo diedro dell'ottaedro regolare, la sua forma ridotta è $12l\beta$, con $\cos\beta = -\frac{1}{3}$. Ma indicando con α l'angolo diedro del tetraedro regolare è $\cos\alpha = \frac{1}{3}$ e quindi $\beta + \alpha = \pi$, donde $\beta = 2\alpha'$. E la forma ridotta dell'aggregato degli otto tetraedri trirettangoli isosceli è data da

$$24l\alpha' + 24\frac{l}{\sqrt{2}}\frac{\pi}{2} = 12l\beta + 12\frac{l}{\sqrt{2}}\pi.$$

Si ha così un esempio di due aggregati equivalenti dei ranghi 1 e 2.

g) Sia P un aggregato poliedrico, e P′ il suo simmetrico rispetto ad un piano; è chiaro che essi hanno la stessa forma ridotta; ed è noto anche che due tali aggregati sono equivalenti.

Matematica. — *Sulle serie algebriche semplicemente infinite di gruppi di punti appartenenti a una curva algebrica.* Nota di Ruggiero Torelli, presentata dal Socio E. Bertini.

1. Una curva C_p di genere p possiede sempre serie algebriche ∞^1, non costituite di gruppi equivalenti, aventi il genere $\geqq p$; ma non ne possiede, in generale, di genere $< p$. Allorquando una serie siffatta esiste, la varietà jacobiana V_p di C_p possiede due congruenze d'indice 1 di varietà picardiane, perfettamente determinate dalla serie stessa [1]. Queste congruenze sono mutate in sè dalle trasformazioni (di 1ª e 2ª specie) di V_p; la somma delle loro dimensioni è p.

2. Una delle dette congruenze si può costruire nel seguente modo:

Sia γ_n^1 la nostra serie, di ordine n e genere $\pi < p$; Γ_π una curva imagine di essa. Presa su C_p una generica serie lineare $g_{n\pi+p}^{n\pi}$, ogni π-pla di gruppi di γ_n^1 ha per residuo un gruppo di p punti.

Questi residui formano una serie $\infty^{\pi-i}$ $(o \leqq i < \pi)$, *rappresentata in* V_p *da una varietà (irriducibile) picardiana* V', *che, al variare della* $g_{n\pi+p}^{n\pi}$, *descrive appunto una congruenza* S *di indice* 1, *mutata in sè dalle trasformazioni di* V_p. *Si debbono ora distinguere tre casi:*

a) *una generica* π*-pla di gruppi di* γ_n^1 *non è equivalente ad alcuna altra* π*-pla. Allora le* V' *sono birazionalmente identiche alla varietà jacobiana* V_π *di* Γ_π;

b) *una generica* π*-pla di gruppi di* γ_n^1 *è equivalente ad altre* $\varepsilon - 1$. *Allora le* V' *hanno la dimensione* π; *e sono bir. identiche a una ben determinata involuzione* I_ε, *di ordine* ε, *di* V_π, *mutata in sè dalle trasformazioni di 1ª e 2ª specie di* V_π;

c) *una generica* π*-pla di gruppi di* γ_n^1 *è equivalente ad altre* ∞^i. *Allora le* V' *hanno la dimensione* $\pi - i$; *e sono bir. identiche a una ben determinata congruenza d'indice* 1, Σ, *di varietà picardiane* W_i *(eventualmente riducibili) di* V_π, *mutata in sè dalle trasformazioni di 1ª e 2ª specie di* V_π.

Si noterà che due punti di V_π coniugati in I_ε (nel caso *b*), ovvero appartenenti a una stessa W_i (nel caso *c*), sono imagini di due π-ple equivalenti di gruppi di γ_n^1.

[1] Come risulta da considerazioni di Castelnuovo. (Questi Rend., vol. XIV, 1905).

Si noti pure che *colla precedente costruzione resta individuata, a meno di trasformazioni di 1ª specie, una corrispondenza biunivoca* Θ *fra una qualunque* V' *e risp.* V_π *o* I_ε *o* Σ.

3. Poniamo in una stessa *classe* due serie quando sono riferibili biunivocamente gruppo a gruppo, in guisa che la somma o la differenza di gruppi omologhi varî in una serie lineare. È chiaro allora che le serie di una stessa classe presentano contemporaneamente tutte o il caso *a*) o il *b*) o il *c*); e anzi individuano nella V_p, nel senso spiegato al n. 2, la stessa congruenza S.

Possiamo allora domandarci di collegare ciascuno dei tre casi che può presentare una classe di serie, coll'esistenza nella classe di serie dotate di qualche particolarità. Di tal questione, che mi si è presentata in varie ricerche di geometria algebrica, mi sono occupato in un lavoro di cui ho testè ultimato la redazione. Enuncio qui i principali risultati ottenuti [1]; essi risolvono esaurientemente la questione per le classi contenenti una involuzione.

Per ovvie ragioni possiamo intanto escludere dalle nostre considerazioni *le classi determinate dalla serie in cui ogni gruppo è equivalente a qualche altro gruppo*; *ovvero dalle serie costituite dai gruppi di un'altra serie, pensati ciascuno più volte*. Le serie del 1° tipo, se di genere > 1, presentano il caso *c*); quelle del 2° il caso *b*) o il *c*).

4. Cominciamo dall'indicare una semplice costruzione di curve C_p contenenti una serie bir. identica a una data curva Γ_π.

Si prenda perciò entro la varietà jacobiana V_π di Γ_π una curva C_p. Su questa le $V_{\pi-1}$ di V_π, imagini dei punti di Γ_π, segano appunto (in generale) una certa serie γ, bir. identica a Γ_π. Orbene, si dimostra facilmente che:

Se C_p *è immersa in una varietà picardiana, di dimensione* $< \pi$, *contenuta in* V_π, *la* γ *presenta il caso* c); *altrimenti presenta il caso* a), *ovveno il* b).

5. Ciò posto, si hanno i seguenti criterî:

I. *Se tra le serie di una classe non ve n'è alcuna composta con una involuzione, esistono nella classe infinite serie costruibili come al n. 4.*

II. *Se tra le serie di una classe v'è una involuzione ciclica* [2] *priva di coincidenze, le serie presentano il caso* b). *Ogni* π*-pla di gruppi di una di esse è equivalente ad altre* $\varepsilon - 1$ π*-ple, se* ε *è l'ordine e* π *il genere dell'involuzione.*

III. *Se tra le serie di una classe v'è una involuzione non composta, che non sia una involuzione ciclica priva di coincidenze, le serie presentano il caso* a).

IV. *Se tra le serie di una classe ve n'è una composta con una involuzione, si può presentare ciascuno dei tre casi* a) b) c). *Si può allora*

[1] Dei quali in altro prossimo lavoro indicherò varie applicazioni.

[2] Generata cioè da una corrispondenza biunivoca ciclica della curva sostegno.

ricondurre la questione all'analoga per serie del tipo indicato al n. 4, o per involuzioni non composte.

6. A proposito del criterio I, rileverò che, data su una curva C una serie γ, non composta con una involuzione) *si può facilmente decidere se nella classe individuata da γ esistono serie composte con una involuzione.* E precisamente: *presa una curva Γ bir. identica a γ, quest'ultima individua su Γ una serie γ' bir. identica a* C: *se, e solo se, ogni gruppo di γ' è equivalente ad altri gruppi di γ', la classe individuata da γ contiene serie composte con una involuzione.*

7. Rispetto alle curve contenenti un'involuzione (irrazionale) noterò anche la seguente proprietà:

Tra le serie di una classe vi sia una involuzione J, *e si considerino le varietà* Z, Z_1 *segate su una qualunque delle* V', *di cui si parla al n. 2, da due* V_{p-1} *di* V_p, *imagini di due punti di* C_p *coniugati in* J. *Allora si ha* $Z \equiv Z_1$, *ovvero* $\varepsilon Z \equiv \varepsilon Z_1$, *secondochè* J *presenti il caso* a) *o il* b).

8. Si noti pure che:

Le serie che presentano il caso c) *non possono essere a moduli generali.*

Esse sono caratterizzate dal fatto che $p - \pi + i$ integrali di 1ª specie indipendenti della curva sostegno forniscono, sommandone i valori nei punti di un gruppo variabile, somme costanti. Non possono mai essere involutorie.

9. Le considerazioni del n. 2 si invertono nel seguente modo:

Se la varietà jacobiana V_p *di una curva* C_p *possiede una congruenza d'indice* 1, S, *di varietà picardiane* V' (*mutata in sè dalle trasformazioni di* 1ª *specie di* V_p), *esistono su* C_p (*e si determinano tutte*) *infinite classi di serie che individuano in* V_p, *colla costruzione del n. 2, la data congruenza* S. *E più precisamente: sia assegnata una corrispondenza biunivoca* Θ *fra una delle* V' *e la varietà jacobiana* V_π *di una curva* Γ_π; *ovvero fra quella* V' *e una involuzione* I_ε *o congruenza d'indice* 1, Σ, *di* V_π; I_ε *o* Σ *essendo mutata in sè dalle trasformazioni di 1ª specie di* V_π. *Allora esistono su* C_p (*e si determinano tutte*) *infinite serie* γ, *appartenenti a una stessa classe e bir. identiche a* Γ_π, *le quali individuano in* V_p *la data congruenza* S; *e fra quella* V' *e* V_π *o* I_ε *o* Σ *subordinano la data corrispondenza* Θ, *nel senso detto in fine del n. 2.*

Osservazione. — Una varietà picardiana V_π possiede, per ogni valore dell'intero ω, una ben determinata involuzione di ordine $\omega^{2\pi}$ (che indicheremo con $J^{(\omega)}$), bir. identica ad essa, i cui gruppi sono costituiti dai punti ω-pli delle $g_\omega^{\omega-1}$ di V_π [1]. Orbene, occorre notare (ved. n. 3, fine) che:

1) *Se l'involuzione* I_ε, *o la congruenza* Σ, *di cui parla l'ultimo enunciato, è una* $J^{(\omega)}$ *entro* V_π, *o entro una involuzione o congruenza d'indice* 1 *di* V_π (*l'invol. o la congruenza essendo mutata in sè dalle trasformazioni*

[1] Castelnuovo, loc. cit.

di V_π)*; tra le serie* γ *ve n'è di costituite da gruppi di altre serie, contati ciascuno* ω *volte.*

2) *Se, presa una curva* g *di* V_π *imagine dei punti* Γ_π, *la varietà di* Σ *che passa per un punto di* g *incontra* g *in altri* $\eta - 1$ *punti, allora ciascuna della serie* γ *possiede* $\eta - 1$ *gruppi equivalenti al suo gruppo generico.*

Matematica. — *Sull'esistenza della soluzione, in problemi di calcolo delle variazioni.* Nota di LEONIDA TONELLI, presentata dal Socio S. PINCHERLE.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *Riversibilità dei generatori elettroacustici* (« *summer* »). Nota di P. BARRECA, presentata dal Socio P. BLASERNA.

I generatori elettroacustici (che converrebbe chiamare più brevemente: *fonoalternatori*) constano, come è noto, di un microfono e di un ricevitore telefonico, che sono connessi attraverso un trasformatorino ed in pari tempo affacciati. Munendoli di due tubi risonatori (A. Larsen, Elektrotechnische Zeitschrift 1911) dànno note abbastanza pure e fisse, cioè correnti sinusoidali con frequenza discretamente costante, regolabile tra qualche centinaio e qualche migliaio.

Non è stato finora osservato che sono reversibili, cioè che alimentandoli con corrente telefonica dal lato dei morsetti alternativi forniscono dagli altri corrente continua (sovrapposta ad alternata). Siccome questa disposizione potrebbe giovare in qualche esperienza, ne dò un breve cenno:

Prendevo corrente telefonica, col mettere in serie in una linea alimentata da una dinamo ordinaria a 100 volt un condensatore da mf. 7,5; questa corrente alternativa (dovuta alla commutazione sul collettore) alimentava, per i morsetti alternati, un fonoalternatore tipo Larsen ed aggiustando i tubi di questo, fino a risonanza, si udiva in tutta la sala la nota corrispondente. In tali condizioni, derivando dai morsetti continui un microamperometro da ohm 9,2 (un tipo Paul con un perno solo), questo andava fuori scala e se si inserivano in serie ad esso altri 30 ohm segnava 250 microampère.

Variando di uno o due millimetri la lunghezza dei tubi (che era circa 14 cm.) si notava subito il variare della lettura galvanometrica, cioè questa

indicava la risonanza più nettamente di quanto non avvisasse l'orecchio in base a diminuzione di intensità. Era positivo il morsetto, che nell'uso ordinario dello strumento, se è congiunto al positivo della pila fornisce le note più basse [1].

Con tubi molto più lunghi, o molto più corti, si leggeva ancora qualche piccola corrente continua, di verso variabile da caso a caso; chiudendo il tubo che ha una derivazione verso il microfono si ottenevano ancora grandi letture e persino con corrente industriale a 42 periodi. È evidente, che con ciò si costringeva l'aria racchiusa a trasportare energicamente tutta l'azione meccanica del telefono sul microfono.

Notoriamente, esistono altri mezzi di rettificazione parziale delle correnti telefoniche.

Matematica. — *Sulle equazioni integrali.* Nota di Giulio Andreoli, presentata dal Corrispondente R. Marcolongo.

Ho l'onore di comunicare a questa illustre Accademia alcuni risultati da me ottenuti sull'equazione integrale regolare:

$$\varphi(x) + \lambda \int_0^{g(x)} \mathrm{N}(xy)\, \varphi(y)\, dy = f(x) \tag{1}$$

ove g è una funzione della sola x, soggetta ad alcune condizioni, ed $\mathrm{N}(xy)$, $f(x)$ sono finite e continue.

L'equazione considerata comprende come casi particolari le equazioni di Volterra e di Fredholm, per $g(x) = x$ e $g(x) = 1$; la forma, quindi della g ha una speciale importanza sulla soluzione della (1).

1. Posto:

$$\Gamma_n(x) = \int_0^{|g(x)|} \Gamma_{n-1}(y)\, dy \quad , \quad \Gamma_0 = 1, \tag{2}$$

dimostro i seguenti teoremi:

Teorema I. — Se si ha

$$\Gamma_n(x) \leq a_n$$

[1] Nel funzionamento ordinario del fonoalternatore lo scambio dei poli della pila equivale a cambiare di 180 gradi la fase della corrente nel microfono, rispetto alla fase dei movimenti della sua lamina.

per qualunque valore di x, e per n maggiore d'un certo numero ν sufficientemente grande, e se la funzione

$$\sum a_n z^n \tag{3}$$

è olomorfa; allora la soluzione della (1) ottenuta col metodo di iterazione, è espressa, qualunque sia λ, dalla:

$$\varphi(x) = f(x) - \lambda \int_0^{g(x)} N(xy_1) f(y_1)\, dy_1 + \lambda^2 \int_0^{g(x)} N(xy_1)\, dy_1 \int_0^{g(y_1)} N(y_1 y_2) f(y_2)\, dy_2 - \cdots \tag{4}$$

Naturalmente la $N(xy)\,\varphi(y)$ deve essere integrabile.

Si deduce subito la validità incondizionata dello sviluppo nel caso di Volterra.

Teorema II. — Se le condizioni del teorema I sono soddisfatte solo in un certo intorno di $x = 0$, lo sviluppo (4) sarà valido, qualunque sia λ, in quell'intorno.

Teorema III. — Se la serie (3) non è olomorfa, ma le condizioni del teorema I sono soddisfatte qualunque sia x, la soluzione (4) è certamente valida solo per $\lambda < \varrho$, in cui ϱ è il limite inferiore dei raggi di convergenza delle serie:

$$\sum_0^\infty \Gamma_n(x)\, z^n .$$

Teorema IV. — Se le condizioni del teorema precedente sono soddisfatte solo in un certo intorno di $x = 0$, la (4) è valida certamente, solo per valori di x compresi in quell'intorno, e per valori di λ vincolati dalle condizioni del teorema III.

Teorema V. — La soluzione non esiste, almeno sotto la forma (4), se le condizioni del teorema IV non sono verificate in nessun intorno di $x = 0$.

Nel caso particolare che $g(x) = x^m$, lo sviluppo trovato è certamente valido, solo:

1°) se $\lambda < \frac{1}{1-m}$, $m < 1$ ed x è qualunque;

2°) x e λ qualunque, $m = 1$;

3°) $x < 1$, λ qualunque, $m > 1$.

Chiamiamo ora condizioni J le condizioni di esistenza della (4) e di integrabilità della $N(xy)\,\varphi(y)$. Supponiamo di aver assegnato un insieme di funzioni γ_p, che, poste in luogo di $g(x)$ nella (1), diano come soluzioni della (1) lo sviluppo (4) corrispondente, in un certo intorno $(-\xi', +\xi'')$ di $x = 0$, qualunque sia λ.

Sia data poi una funzione $h(x)$, che, posta in luogo della $g(x)$, soddisfi le condizioni J e che inoltre:

a) esista una successione di intervalli $(-\eta_1 \xi_1) \dots (-\eta_2 \xi_p) \dots$; per cui:

$$|g(x)| \leq |\gamma_p(x)| \quad ; \quad -\eta_p < x < \xi_p ;$$

b) l'insieme $\xi_1 \dots \xi_p \dots$ ammetta come limite inferiore X; e l'insieme $-\eta_1 \dots -\eta_p \dots$ come limite superiore $-$Y. Allora si ha il

Teorema VI. — Lo sviluppo (4), relativo alla $h(x)$ presa come limite superiore dell'integrale nella (1), sarà valido, qualunque sia λ, per x contenuto nella parte comune a $(-\xi', +\xi'')$ $(-Y, X)$.

Si può dimostrare così la validità della (4) per $g(x)$ eguale, ad es., a

$$\text{sen}\, \alpha x \ , \ 1 - \cos \alpha x \ , \ e^{\alpha x} - 1 \ , \ \text{sen}\,(\text{sen}\, x) \ , \dots , \ R(x)$$

ove R sia una funzione continua, che sia nulla per $x = 0$, e che a destra ed a sinistra del punto $x = 0$ ammette numeri derivati finiti.

2. Come esempio di equazioni (1) la cui soluzione può non esistere per certi intervalli, ed esistere invece in altri, considero quelle ottenute ponendo

$$g(x) = x \ , \ x \leq \tfrac{1}{2} \quad ; \quad g(x) = 1 \ , \ x > \tfrac{1}{2} ;$$

oppure

$$g(x) = 0 \ , \ x \leq 0 \ ; \ g(x) = x \ , \ 0 \leq x \leq \tfrac{1}{2} \ ; \ g(x) = 1 - x \ . \ x \geq \tfrac{1}{2} .$$

Imponendo ad f, λ ed N alcune condizioni, la soluzione delle equazioni corrispondenti alla prima forma di g esiste solo per $x \leq \frac{1}{2}$; mentre quella corrispondente all'altra, esiste per $x \neq -\xi$ ed $x < \xi$, ove $-\xi$ è un punto in cui la $f(x)$ perde significato.

Ponendo successivamente

$$\text{(5)} \qquad M(xy) = \frac{f(x) \,.\, U(xy)}{\int_0^1 U(xs)\, f(s)\, ds} ,$$

ove U sia un nucleo regolare;

$$\text{(6)} \qquad \begin{cases} b_p = \dfrac{1}{p!} \displaystyle\int_0^1 \dots \int_0^1 N\begin{pmatrix} s_1 \dots s_p \\ s_1 \dots s_p \end{pmatrix} ds_1 \dots ds_p \ , \quad b_0 = 1 \\ B_p(xy) = \dfrac{1}{p!} \displaystyle\int_0^1 \dots \int_0^1 N\begin{pmatrix} x\ s_1 \dots s_p \\ y\ s_1 \dots s_p \end{pmatrix} ds_1 \dots ds_p , \end{cases}$$

e determinando le $A_p(xy)$ e le $M^{(p)}(\sigma\tau y)$ mediante le relazioni ricorrenti

$$(7)\quad \begin{cases} A_p = \dfrac{1}{p!}\displaystyle\int_0^1 \dots \int_0^1 \begin{vmatrix} M(xy) & M^{(p)}(x, s_1; y) & \dots & M^{(p)}(x, s_p; y) \\ N(s, y) & N(s_1 s_1) & \dots & N(s_1 s_p) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ N(s_p y) & N(s_p s_1) & \dots & N(s_p s_p) \end{vmatrix} ds_1 \dots ds \\[2ex] M^{(p)}(\sigma\tau y) = \dfrac{\displaystyle\int_0^{g(\sigma)} N(\sigma z)\, A_{p-1}(zy)\, dz \,.\, F_{p-1}(y\tau)}{\displaystyle\int_0^1 F_{p-1}(ys)\, B_{p-1}(sy)\, ds}, \end{cases}$$

ove le F sono nuclei regolari, allora l'equazione (1) è risolta formalmente da

$$(8)\qquad \varphi(x) = f(x) - \lambda \int_0^1 \frac{\Sigma A_r(xy)\,\lambda^r}{\Sigma b_r\,\lambda^r} f(y)\,dy\,.$$

Valgono i seguenti teoremi:

Teorema VII. — La (1) è risolta dalla (8), se λ non è radice di $\Sigma b_r \lambda^r = 0$, e se per y compreso fra $(0, 1)$, estremi inclusi, si abbia

$$\Phi_p(y) = \left| \int_0^1 F_p(ys)\, B_p(sy)\, ds \right| > \varepsilon \qquad (p = 0, 1, \dots).$$

Teorema VIII. — Ove le Φ_p si annullino in punti formanti un insieme di misura nulla, e se gli integrali esistono, supposto $\Sigma b_r \lambda^r \neq 0$, la (1) è risolta dalla (8).

Teorema IX. — Se le condizioni precedenti sono verificate solo per x compreso in un certo intorno dello zero, in quell'intorno solo vale la (8).

3. Inoltre, se si definiscono le A e le b nel seguente modo:

$$\begin{cases} A_p(xy) = \dfrac{1}{p!}\displaystyle\int_0^1 \dots \int_0^1 \begin{vmatrix} M(xy) & M(xs_1) & \dots & M(xs_p) \\ P(s_1 y) & P(s_1 s_1) & \dots & P(s_1 s_p) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ P(s_p y) & \dots & \dots & P(s_p s_p) \end{vmatrix} ds_1 \dots ds_p\,, \quad A_0 = M \\[2ex] b_p = \dfrac{1}{p!}\displaystyle\int_0^1 \dots \int_0^1 P\begin{pmatrix} s_1 \dots s_p \\ s_1 \dots s_p \end{pmatrix} ds_1 \dots ds_p \qquad b_0 = 1 \end{cases}$$

e la P sia determinata dalla

$$(9)\qquad \int_0^1 M(xs)\, P(sy)\, ds = \int_0^{g(x)} N(xz)\, M(zy)\, dz\,,$$

l'espressione formale (8) verifica ancora la (1). Però la effettiva validità della (8) esiste solo se la (9) ammette soluzione, qualunque sieno x, y

compresi fra $(0, 1)$, e se $\Sigma b_r \lambda^r \neq 0$; supporremo che essa P sia continua. Se invece si considerasse l'equazione omogenea

$$(10) \qquad \varphi(x) + \lambda \int_0^{g(x)} N(xy)\, \varphi(y)\, dy = 0\,,$$

essa, per $\Sigma b_r \lambda^r \neq 0$ non ammetterebbe altra soluzione che $\varphi(x) = 0$. Supponiamo invece che λ sia radice *r-pla* di $\Sigma b_r \lambda^r = 0$.

Posto

$$T_r^{(m)}\begin{pmatrix} x_1 \dots x_n \\ y_1 \dots y_n \end{pmatrix} \lambda = $$

$$= \sum_0^{\infty} \frac{\lambda^t}{s!} \int_0^1 \dots \int_0^1 \begin{vmatrix} P(x_1 y_1) & \dots & P(x_1 s_t) \\ \dots & \dots & \dots \\ P(x_{m-1} y_1) & \dots & \dots \\ M(x_m y_1)\, M(x_m y_2) & \dots & M(x_m s_t) \\ P(x_{m+1} y_1) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & P(s_t s_t) \end{vmatrix} ds_1 \dots ds_t \quad (r \geq m)$$

e scelti $\xi_1 \dots \xi_r$, $\eta_1 \dots \eta_r$ tali che i determinanti D di Fredholm relativi al nucleo P diventino

$$D_1\begin{pmatrix} \xi_r \\ \eta_r \end{pmatrix}\lambda = 0, \dots, D_{r-1}\begin{pmatrix} \xi_2 \dots \xi_r \\ \eta_2 \dots \eta_r \end{pmatrix}\lambda = 0\,,\; D_r\begin{pmatrix} \xi_1 \dots \xi_r \\ \eta_1 \dots \eta_r \end{pmatrix}\lambda \neq 0 \; (^1);$$

avremo, supposte verificate le condizioni sopra enunciate, il

Teorema X. — La funzione $\Phi_m(x) = T_r^{(m)}\begin{pmatrix} \xi_1\, \xi_2 \dots x \dots \xi_r \\ \eta_1\, \eta_2 \dots \eta_m \dots \eta_r \end{pmatrix}\lambda$ soddisfa all'equazione omogenea, se λ è radice *r-pla* di $D(\lambda) = 0$.

Teorema XI. — L'equazione omogenea (10) ammette, al più, r soluzioni linearmente indipendenti.

Nel caso del Fredholm, tale limite superiore è, come è noto, effettivamente raggiunto.

4. Inoltre dimostro i seguenti teoremi:

Teorema XII. — Se esiste un quadrato, nel piano (ξ, η), avente due suoi vertici (α, α), $(-\beta, -\beta)$ sulla retta $\eta = \xi$, e se tale quadrato contenga internamente sia lo zero, sia la curva $g(\xi)$ per

$$-\beta \leq \xi \leq \alpha\,,$$

la (1) è riconducibile direttamente ad equazioni regolari di Fredholm.

Teorema XIII. — Se tale quadrato non esiste, la (1) è riconducibile ad equazioni di Fredholm, ma queste sono singolari.

(1) Per la continuità del nucleo ciò avviene.

Servendomi del teorema XII, dimostro che la (1), ove si ponga $g(x)=x^m$, ammette ancora soluzioni per $x>1$; $0<m<1$.

Tale metodo applicato all'equazione di Volterra ci dà il nucleo risolvente sotto la forma:

$$\frac{\Sigma A_r(xy)\,\lambda^r}{e^{\lambda h}}.$$

5. Infine riesco a ricondurre, sotto certe condizioni, molti problemi funzionali ad equazioni di I specie di Fredholm, e mostro come nel caso dell'equazione (1) ciò non sia che un'ovvia estensione di quanto avviene nel caso dei sistemi di equazioni lineari.

Riduco al detto tipo sia la (1), sia le equazioni integro-differenziali considerate dal prof. Volterra (*Leçons sur les équations intégrales* ecc., pp. 139-141).

Infine fra i criterî relativi alla risolubilità di equazioni di prima specie, fo notare il seguente:

Sia $M(xy)$ un nucleo ortogonale alla $f(y)$ solamente. Allora si ha:

Teorema XIV. — Le soluzioni sommabili e di quadrato sommabile dell'equazione regolare

$$\int_0^1 N(xs)\,\varphi(s)\,ds = f(x)$$

sono date dalle funzioni $\varphi(y)$ ortogonali ad $\int_0^1 M(xz)\,N(zy)\,dz$, ma non ortogonali al nucleo $N(xy)$.

Chimica. — *Torimolibdati* [1]. Nota di G. A. Barbieri, presentata dal Socio G. Ciamician.

Berzelius [2] osservò che mescolando la soluzione di un sale di torio con quella di un molibdato alcalino si forma un precipitato bianco di cui non determinò la composizione. In opportune condizioni di concentrazione e di temperatura io potei ottenere, con la stessa reazione, dei composti cristallizzati i quali oltre al torio e all'acido molibdico contengono dell'alcali. Impiegando l'eptamolibdato di ammonio si ha un composto la cui composizione può venir rappresentata dalla formula dualistica

$$4(NH_4)_2O\,.\,ThO_2\,.\,12\,MoO_3\,.\,8\,H_2O\ ;$$

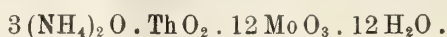
con l'eptamolibdato di sodio si ha un composto analogo:

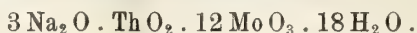
$$4\,Na_2O\,.\,ThO_2\,.\,12\,MoO_3\,.\,15\,H_2O\,.$$

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale dell'Università di Ferrara.
[2] I. B. Berz., *10,* 98 (1829).

Questi composti sono insolubili in acqua, solubili negli acidi diluiti.

Se alla soluzione nitrica del composto ammonico si aggiunge del nitrato di ammonio precipita sotto forma di una polvere cristallina il composto:

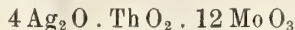
$$3\,(NH_4)_2O\,.\,ThO_2\,.\,12\,MoO_3\,.\,12\,H_2O\,.$$

Analogamente dalla soluzione nitrica del sale sodico per aggiunta di nitrato sodico precipita il composto cristallizzato

$$3\,Na_2O\,.\,ThO_2\,.\,12\,MoO_3\,.\,18\,H_2O\,.$$

Questi due nuovi composti sono, come i primi, insolubili in acqua, solubili negli acidi diluiti. Dalle loro soluzioni per aggiunta del nitrato alcalino corrispondente riprecipitano inalterati.

Tanto i primi composti che i secondi non presentano la reazione caratteristica del torio con l'acido ossalico. Nelle loro soluzioni per aggiunta di acido ossalico non si produce a freddo alcun precipitato mentre è noto che l'ossalato di torio è insolubile anche negli acidi discretamente concentrati.

Ma v'ha di più. Detti composti sono solubili nelle soluzioni concentrate di acido ossalico e soltanto all'ebullizione da queste soluzioni si separa lentamente l'ossalato di torio.

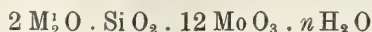
Molto interessante è il comportamento di tutto e quattro questi composti con i sali di argento. Dalle loro soluzioni debolmente nitriche il nitrato di argento precipita lo stesso composto

$$4\,Ag_2O\,.\,ThO_2\,.\,12\,MoO_3$$

anche se si impiega la soluzione di uno di quei composti che contengono soltanto tre molecole di ossido alcalino.

Tutti questi fatti sono facilmente interpretabili ammettendo che nei composti in questione il torio faccia parte di un anione complesso e precisamente dell'anione di un acido torimolibdico ottobasico del quale i composti con quattro molecole di ossido alcalino sono sali neutri e quelli con tre molecole di ossido alcalino sali acidi.

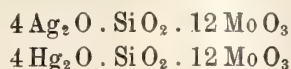
Se ora compariamo i torimolibdati coi silicomolibdati di Parmentier [1] e coi titani- e i zirconi- molibdati di Péchard [2] troviamo tra questi composti delle analogie perfettamente giustificate dal posto che il torio occupa nel quarto gruppo del sistema periodico.

I silicomolibdati contengono, come i torimolibdati, 12 molecole di MoO_3 per una molecola di biossido e l'acido silicomolibdico come il torimolibdico è ottobasico. Veramente i silicomolibdati alcalini corrispondono alla formula generale:

$$2\,M^{I}_2O\,.\,SiO_2\,.\,12\,MoO_3\,.\,n\,H_2O$$

[1] C. r., *92,* 1234; *94,* 213.

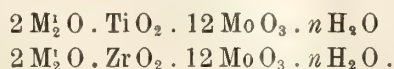
[2] C. r., *117,* 788.

ma è noto che coi sali di argento e coi sali mercurosi dànno i composti insolubili

$$4\,Ag_2O\,.\,SiO_2\,.\,12\,MoO_3$$
$$4\,Hg_2O\,.\,SiO_2\,.\,12\,MoO_3$$

nei quali la basicità dell'acido appare manifesta [1]. I sali alcalini dell'acido silicomolibdico sono dunque sali acidi.

Il fatto che per l'acido torimolibdico si possono ottenere sali alcalini neutri è facilmente spiegabile dalla loro insolubilità in acqua per cui essi, come il silicomolibdato di argento e quello mercuroso, possono sfuggire all' idrolisi.

I titani e i zirconi molibdati contengono anch'essi per una molecola di biossido 12 mol. di anidride molibdica: i loro sali alcalini corrispondono alle formule generali:

$$2\,M^{I}_2O\,.\,TiO_2\,.\,12\,MoO_3\,.\,n\,H_2O$$
$$2\,M^{I}_2O\,.\,ZrO_2\,.\,12\,MoO_3\,.\,n\,H_2O\,.$$

Non è stata ancora determinata la basicità limite degli acidi da cui derivano ma è probabile che sia anch'essa uguale ad otto data la stretta analogia che esiste tra questi sali e i silicomolibdati.

Concludendo; per l'esistenza dei torimolibdati, il torio si avvicina ai primi termini del IV gruppo dai quali finora, per il suo comportamento chimico di elemento decisamente metallico, era rimasto molto lontano.

Vediamo ora quale costituzione possiamo attribuire ai torimolibdati. Nel campo vastissimo e ancora molto oscuro degli acidi complessi l'unica guida che abbiamo è la teoria di A. Miolati [2] che è una geniale estensione della teoria della coordinazione e della quale A. Rosenheim [3] ha dimostrato la validità con una serie di recenti riceche sperimentali. Secondo Miolati negli anioni degli acidi complessi molibdici e wolframici del tipo dell'acido fosfomolibdico (eteropoliacidi di Rosenheim) attorno ad un atomo centrale (I^{VII}, Te^{VI}, P^{V}, As^{V}, Si^{IV}, B^{III}) sono coordinati, in generale, sei gruppi bivalenti (MoO_4, Mo_2O_7, WO_4, W_2O_7) e la basicità dell'acido è eguale alla somma delle valenze dei gruppi coordinati meno la valenza dell'atomo centrale. I fatti stanno in buon accordo colla teoria. La basicità dell'acido perjodomolibdico che contiene l'anione $I^{VII}(MoO_4)_6$ è uguale a 5, quella dell'acido telluromolibdico con l'anione $Te^{VI}(MoO_4)_6$ è uguale a 6, quella dell'acido fosfomolibdico con l'anione $P^{V}(M_2O_7)_6$ è uguale a 7, quella del-

(1) W. Asch, Z. f. anorg. Ch., *28*, 286 (1901); A. Rosenheim e I. Pinsker, Z. f. anorg. Ch., *70*, 83 (1911).

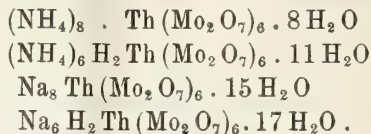
(2) Journ. prakt. Chem., [2], *77*, 419 (1908).

(3) Z. f. anorg. Ch. *69*, 247 (1910); *70*, 73 (1911); *77*, 239 (1912); *79*, 292 (1913); Berichte, *46*, 539 (1913).

l'acido silicomolibdico con l'anione $Si^{IV}(Mo_2O_7)_6$ è uguale a 8 e quell'acido borowolframico con l'anione $B^{III}(W_2O_7)_6$ è uguale a 9.

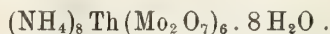
Ai torimolibdati noi potremo attribuire una costituzione analoga a quella dei silicomolibdati e ammettere che attorno all'atomo di torio siano coordinati sei gruppi Mo_2O_7. L'acido torimolibdico deve essere secondo la teoria, ottobasico, come è infatti.

Per rappresentare i torimolibdati invece delle formule dualistiche su riportate potremo quindi, in base alla teoria di A. Miolati, impiegare le formule seguenti:

$$(NH_4)_8 \,.\, Th(Mo_2O_7)_6 \,.\, 8\,H_2O$$
$$(NH_4)_6H_2Th(Mo_2O_7)_6 \,.\, 11\,H_2O$$
$$Na_8Th(Mo_2O_7)_6 \,.\, 15\,H_2O$$
$$Na_6H_2Th(Mo_2O_7)_6 \,.\, 17\,H_2O\,.$$

Da esse risulta più chiaro il rapporto tra sali neutri e sali acidi e viene giustificato l'eguale comportamento che essi manifestano coi sali di argento.

Parte sperimentale.

Torimolibdato neutro di ammonio.

$$(NH_4)_8Th(Mo_2O_7)_6 \,.\, 8\,H_2O\,.$$

A 250 cc. di una soluzione al 30 °/₀ di eptamolibdato di ammonio vennero aggiunti gr. 10 di solfato anidro di torio sciolti a freddo in 200 cc. di acqua. Si formò un precipitato bianco amorfo.

Scaldando all'ebullizione in capsula di porcellana il precipitato in seno al liquido cambiò d'aspetto; divenne pesante, polveroso. Esaminato al microscopio si mostrò costituito di particelle amorfe e di cristalli aghiformi. Si continuò il riscaldamento finchè il precipitato non apparve al microscopio completamente cristallino. Venne allora separato per filtrazione alla pompa, lavato con soluzione di nitrato di ammonio poi con alcool e infine lasciato seccare all'aria su carta da filtro.

L'analisi del torimolibdato di ammonio non presentò difficoltà speciali. La separazione del torio dall'acido molibdico venne eseguita col mio metodo all'acido ossalico che fu già descritto a proposito di altri molibdati complessi di terre rare [1].

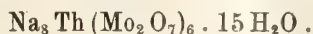
I risultati dell'analisi furono i seguenti:

	Calcolato per $NH_4)_8Th(Mo_2O_7)_6 \,.\, 8\,H_2O$	Trovato
ThO_2	11,27	11,30 — 10,93 — 11,40
MoO_3	73,69	73,77
N	4,78	4,66 — 4,78
$NH_3 + H_2O$	15,04	14,70

[1] Questi Rendiconti, I, 543, 1908.

Comportamento col nitrato di argento. — Se ad una soluzione debolmente nitrica di torimolibdato neutro di ammonio si aggiunge nitrato di argento in eccesso si ha un precipitato bianco. Il liquido sovrastante contiene appena traccie di torio e di acido molibdico. Si determinò quanto argento viene fissato da una quantità nota di torimolibdato trattando questo in soluzione nitrica con un eccesso di soluzione $\frac{n}{20}$ di nitrato di argento e titolando l'eccesso.

gr. 0,4636 di torimolibdato consumarono cc. 30,6 della soluzione di nitrato di argento: da ciò si calcola per una molecola di torimolibdato neutro di ammonio atomi 7,7 di argento.

Torimolibdato neutro di sodio.
$Na_8 Th (Mo_2 O_7)_6 . 15 H_2O$.

Si preparò come il sale ammonico impiegando eptamolibdato di sodio e solfato di torio. È una polvere bianca cristallina costituita di aghetti microscopici.

	Calcolato	Trovato
$Th O_2$	10,53	10,45 — 10,56
Na	7,31	7,34
$H_2 O$	10,76	10,47

Comportamento col nitrato di argento. — Gr. 0,5020 di torimolibdato neutro di sodio consumarono cc. 31,7 di una soluzione $\frac{n}{20}$ di $Ag NO_3$ da cui si calcola che una molecola di torimolibdato di sodio precipita 7,9 atomi di argento.

Torimolibdato acido di ammonio.
$(NH_4)_6 H_2 Th (Mo_2 O_7)_6 11 H_2O$.

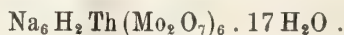
Si prepara aggiungendo alla soluzione nitrica o cloridrica del torimolibdato di ammonio una soluzione di nitrato o solfato o cloruro di ammonio concentrata.

Polvere cristallina pesante: quando si forma lentamente è costituita di prismi microscopici.

	Calcolato	Trovato
$Th O_2$	11,18	11,23
$Mo O_3$	73,07	73,24
N	3,55	3,34
$NH_3 + H_2O$	15,77	15,37

Comportamento col nitrato di argento. — Gr. 0,5088 di sostanza consumarono cc. 34 di una soluzione $\frac{n}{20}$ di $AgNO_3$, da cui si calcola che una molecola di torimolibdato acido di ammonio precipita 7,9 atomi di argento.

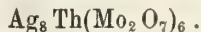
Torimolibdato acido di sodio.

$Na_6H_2Th(Mo_2O_7)_6 . 17H_2O$.

Si prepara come il composto precedente al quale rassomiglia anche nell'aspetto.

	Calcolato	Trovato
ThO_2	10,57	10,92 — 10,89 — 10,36
H_2O	12,95	13,25

Comportamento col nitrato di argento. — Gr. 0,5014 consumarono cc. 31,6 di una soluzione $\frac{n}{20}$ di $AgNO_3$ da cui si calcola che una molecola di torimolibdato acido di sodio precipita 7,9 atomi di argento.

Torimolibdato di argento.

$Ag_8Th(Mo_2O_7)_6$.

Precipitato bianco polveroso; un po' solubile nell'acido nitrico, quasi completamente insolubile in presenza di un eccesso di nitrato di argento.

Nel prodotto seccato in stufa a 120° vennero determinati il torio e l'argento.

	Calcolato	Trovato
ThO_2	9,05	8,78
Ag	29,56	29,1

Reazioni caratteristiche dei torimolibdati.

Le soluzioni dei torimolibdati alcalini negli acidi diluiti dànno le seguenti reazioni:

coi sali di potassio, rubidio, cesio, calcio e stronzio, precipitato bianco cristallino;

coi sali di bario, piombo, tallio, mercurio (Hg'' e Hg') precipitato bianco amorfo;

coi sali di magnesio e zinco nessun precipitato;

coi sali di cadmio (in soluzione concentrata) precipitato cristallino;

coi sali di anilina (in soluzione concentrata) si ha formazione di un composto cristallizzato in laminette lucenti che per un atomo di torio contiene sei atomi di azoto e che quindi è probabilmente torimolibdato acido di anilina.

Chimica. — *Sui composti di sali idrati con basi organiche* [1]. *(Ditionati, solfati, tiosolfati).* Nota di F. Calzolari, presentata dal Socio G. Ciamician.

Nelle ricerche eseguite da G. A. Barbieri e da me sui composti che molti sali idrati formano con l'esametilentetrammina e con la caffeina [2] vennero riscontrate certe regolarità riguardo al numero delle molecole di queste basi che entrano in detti composti. I sali dei metalli trivalenti (cerio, lantanio, neodimio, ittrio ed erbio) e dei metalli bivalenti (calcio, stronzio, bario, magnesio, manganese, ferro, cobalto, nichel) finora sperimentati assumono tutti due molecole della base organica ad eccezione dei solfocianuri di ferro, cobalto e nichel, che oltre che con due molecole di esametilentetrammina possono combinarsi con una sola molecola e del ioduro di stronzio che oltre che con due può combinarsi con quattro molecole della stessa base.

I sali di sodio e di litio (ioduro di litio, solfocianuro di sodio, perclorato di sodio) si combinano invece con una sola molecola di base organica e i composti che derivano dai solfocianuri di potassio e ammonio contengono due molecole del sale per una della base.

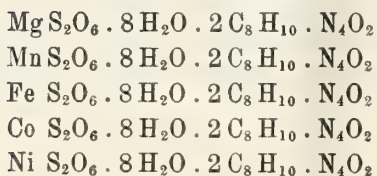
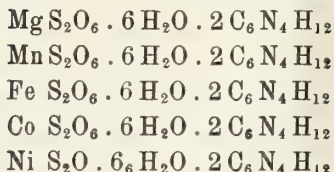
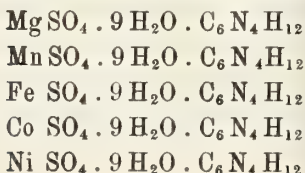
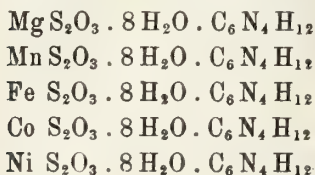
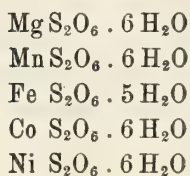
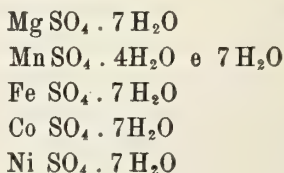
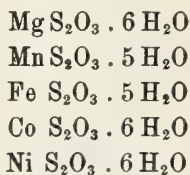
I sali finora sperimentati erano in gran parte ad acidi monobasici (cloridrico, bromidrico, iodidrico, solfocianico, perclorico, nitrico, nitroso): di sali ad acidi bibasici vennero studiati soltanto i bicromati ed i persolfati.

Io ho pensato di estendere le ricerche a sali di altri acidi bibasici e precisamente ai ditionati, solfati e tiosolfati di magnesio, manganese, ferro, cobalto e nichel per vedere se la natura dell'anione poteva esercitare una influenza sul numero delle molecole di base che entrano nel composto di addizione. I risultati delle mie ricerche provano che tale influenza esiste. Mentre tutti i ditionati si combinano con due molecole di esametilentetrammina o di caffeina, i solfati ed i tiosolfati assumono una sola molecola di esametilentetrammina.

Riporto nella tabella seguente le formole dei composti di addizione descritti in questa Nota mettendo di fronte ad esse quelle dei rispettivi sali idrati.

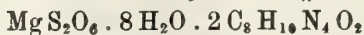
(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica dell'Università di Ferrara, diretto dal prof. G. A. Barbieri.

(2) Questi Rendiconti, 1910, II, 584; 1911, I, 119; 1911 I, 161-164; 1912, I, 563; Gazzetta Chim. ital., XLII, II, 15; Zeit. f. anorg. Ch., 71 (1911), 347.

Composti di addizione con basi organiche.	*Sali idrati.*
Ditionati con caffeina	Ditionati
$MgS_2O_6 . 8H_2O . 2C_8H_{10} . N_4O_2$	$MgS_2O_6 . 6H_2O$
$MnS_2O_6 . 8H_2O . 2C_8H_{10} . N_4O_2$	$MnS_2O_6 . 6H_2O$
$Fe\ S_2O_6 . 8H_2O . 2C_8H_{10} . N_4O_2$	$Fe\ S_2O_6 . 5H_2O$
$Co\ S_2O_6 . 8H_2O . 2C_8H_{10} . N_4O_2$	$Co\ S_2O_6 . 6H_2O$
$Ni\ S_2O_6 . 8H_2O . 2C_8H_{10} . N_4O_2$	$Ni\ S_2O_6 . 6H_2O$
Ditionati con esametilentetrammina	
$MgS_2O_6 . 6H_2O . 2C_6N_4H_{12}$	
$MnS_2O_6 . 6H_2O . 2C_6N_4H_{12}$	
$Fe\ S_2O_6 . 6H_2O . 2C_6N_4H_{12}$	
$Co\ S_2O_6 . 6H_2O . 2C_6N_4H_{12}$	
$Ni\ S_2O . 6_6H_2O . 2C_6N_4H_{12}$	
Solfati con esametilentetrammina	Solfati
$MgSO_4 . 9H_2O . C_6N_4H_{12}$	$MgSO_4 . 7H_2O$
$MnSO_4 . 9H_2O . C_6N_4H_{12}$	$MnSO_4 . 4H_2O$ e $7H_2O$
$Fe\ SO_4 . 9H_2O . C_6N_4H_{12}$	$Fe\ SO_4 . 7H_2O$
$Co\ SO_4 . 9H_2O . C_6N_4H_{12}$	$Co\ SO_4 . 7H_2O$
$Ni\ SO_4 . 9H_2O . C_6N_4H_{12}$	$Ni\ SO_4 . 7H_2O$
Tiosolfati con esametilentetrammina	Tiosolfati
$MgS_2O_3 . 8H_2O . C_6N_4H_{12}$	$MgS_2O_3 . 6H_2O$
$MnS_2O_3 . 8H_2O . C_6N_4H_{12}$	$MnS_2O_3 . 5H_2O$
$Fe\ S_2O_3 . 8H_2O . C_6N_4H_{12}$	$Fe\ S_2O_3 . 5H_2O$
$Co\ S_2O_3 . 8H_2O . C_6N_4H_{12}$	$Co\ S_2O_3 . 6H_2O$
$Ni\ S_2O_3 . 8H_2O . C_6N_4H_{12}$	$Ni\ S_2O_3 . 6H_2O$

Dall'esame di questi composti risulta che anche in essi si verifica la regolarità già riscontrata in tutti i composti di sali idrati con l'esametilentetrammina e con la caffeina finora descritti. Il numero di molecole di acqua contenute nel composto d'addizione è di rado eguale quasi sempre maggiore di quello delle molecole contenute nel sale idrato isolabile nelle condizioni ordinarie.

Ditionati.

Ditionato di magnesio-caffeina

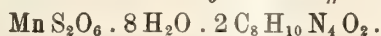
$$MgS_2O_6 . 8H_2O . 2C_8H_{10}N_4O_2$$

Questo composto si prepara facendo sciogliere la caffeina in una soluzione concentrata di ditionato di magnesio ottenuto per doppio scambio da

solfato di magnesio e ditionato di bario. Bisogna che il ditionato si trovi in grande eccesso rispetto alla caffeina (circa 4-6 mol. del sale per 1 mol. di caffeina) altrimenti insieme col composto di addizione si separa della caffeina.

Per lenta evaporazione della soluzione si ottengono cristalli prismatici aghiformi, incolori. Trattati con acqua si decompongono, come tutti i composti d'addizione della caffeina, con separazione della base cristallizzata.

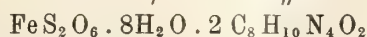
Calcolato	Mg	3,39	N	15,63
Trovato	Mg	3,50	N	15,69

Ditionato di manganese-caffeina

$Mn S_2O_6 . 8 H_2O . 2 C_8 H_{10} N_4 O_2$.

Si prepara come il precedente composto di magnesio. Aghetti incolori.

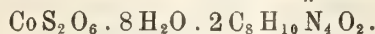
Calcolato	Mn	7,35	N	15,00
Trovato	Mn	7,51	N	14,87

Ditionato ferroso-caffeina.

$Fe S_2 O_6 . 8H_2 O . 2 C_8 H_{10} N_4 O_2$

Si separa dalle soluzioni di ditionato ferroso (4 mol.) e caffeina (1 mol.) per lenta evaporazione su acido solforico sotto forma di cristallini prismatici che all'aria ingialliscono.

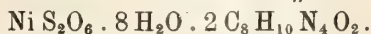
Calcolato	Fe	7,46	N	14,97
Trovato	Fe	7,62	N	14,65

Ditionato di cobalto-caffeina

$Co S_2 O_6 . 8 H_2O . 2 C_8 H_{10} N_4 O_2$.

Si prepara come il precedente. Cristallini aghiformi debolmente colorati in roseo.

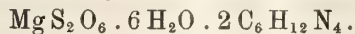
Calcolato	Co	7,84	N	14,91
Trovato	Co	7,68-7,89	N	14,64-14,79

Ditionato di nichel-caffeina

$Ni S_2O_6 . 8 H_2O . 2 C_8 H_{10} N_4 O_2$.

Cristallini verdognoli isomorfi con quelli del composto precedente.

Calcolato	N	14,92
Trovato	N	14,80

Ditionato di magnesio-esametilentetrammina

$Mg S_2 O_6 . 6 H_2O . 2 C_6 H_{12} N_4$.

Questo composto e quelli corrispondenti di manganese, ferro, cobalto, nichel si ottengono facendo agire l'esametilentetrammina (4 mol.) in soluzione acquosa sopra le soluzioni dei ditionati (1 mol.). Se s'impiegano soluzioni sature a freddo la separazione del composto d'addizione è istantanea:

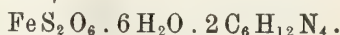
se invece s'impiegano soluzioni non molto concentrate la separazione avviene lentamente e si ottengono cristalli grandi e ben formati.

Calcolato	Mg	4,24	N	19,56
Trovato	Mg	4,46-4,31	N	19,87

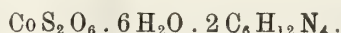
Ditionato di manganese - esametilentetrammina
$MnS_2O_6 . 6H_2O . 2C_6H_{12}N_4$.

Polvere bianca cristallina.

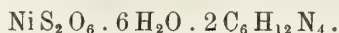
Calcolato	Mn	9,10	N	18,57
Trovato	Mn	9,12	N	18,59

Ditionato ferroso - esametilentetrammina
$FeS_2O_6 . 6H_2O . 2C_6H_{12}N_4$.

Polvere cristallina bianca verdognola.

Calcolato	Fe	9,24	N	18,54
Trovato	Fe	9,02	N	18,36

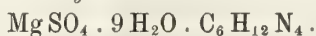
Ditionato di cobalto - esametilentetrammina
$CoS_2O_6 . 6H_2O . 2C_6H_{12}N_4$.

Cristalli regolari trasparenti rosso-rosei. Si ottennero cristalli misti di questo composto con quelli di nichel e di magnesio.

Calcolato	Co	9,70	N	18,45
Trovato	Co	9.60-9,72	N	17,93-18,26

Ditionato di nichel - esametilentetrammina
$NiS_2O_6 . 6H_2O . 2C_6H_{12}N_4$.

Cristalli verdi simili cristallograficameute ai precedenti.

Calcolato	Ni	9,66	N	18,46
Trovato	Ni	9,98	N	18,10

Solfati.

Solfato di magnesio - esametilentetrammina
$MgSO_4 . 9H_2O . C_6H_{12}N_4$.

Si ottiene facendo agire la base in soluzione concentrata sulla soluzione pure concentrata di solfato. Per lenta evaporazione dell'acqua madre si ottengono cristalli ben formati, trasparenti. Si può ricristallizzare inalterato. Anche impiegando un eccesso di esametilentetrammina si ottiene sempre il composto con una sola molecola di base.

Calcolato	Mg	5,75	S	7,58	N	13,26
Trovato	Mg	5,84	S	7,62	N	13,34

Solfato di manganese-esametilentetrammina
$MnSO_4 . 9H_2O . C_6H_{12}N_4$.

Cristalli ben formati, incolori, trasparenti. Vennero ottenuti cristalli misti di questo composto con quelli di nichel.

Calcolato	Mn	12,12	N	12,36
Trovato	Mn	12,21	N	12,19

Solfato ferroso-esametilentetrammina
$FeSO_4 . 9H_2O . C_6H_{12}N_4$.

Per ottenere il prodotto puro e ben cristallizzato bisogna fare reagire la soluzione di esametilentetrammina previamente bollita sulla soluzione di solfato ferroso fuori del contatto dell'aria. Ciò si ottiene o proteggendo la soluzione con uno strato di etere di petrolio o facendo avvenire la reazione in corrente d'idrogeno. I cristalli all'aria ed alla luce si alterano diventando giallastri ed opachi.

Calcolato	Fe	12,30	N	12,34
Trovato	Fe	12,18	N	12,65

Solfato di cobalto-esametilentetrammina
$CoSO_4 . 9H_2O . C_6H_{12}N_4$.

Cristalli rosso-rosei trasparenti ben formati: forma cristalli misti col corrispondente composto di magnesio.

Calcolato	Co	12,89	N	12,25
Trovato	Co	13,04-12,80	N	12,31

Solfato di nichel-esametilentetrammina
$NiSO_4 . 9H_2O . C_6H_{12}N_4$.

Grossi cristalli verde smeraldo isomorfi con quelli del composto precedente.

Calcolato	N	12,26
Trovato	N	12,39

Tiosolfati.

Tiosolfato di magnesio-esametilentetrammina
$MgS_2O_3 . 8H_2O . C_6H_{12}N_4$.

Grammi 10 di solfato di magnesio (1 mol.) e gr. 20 di tiosolfato di sodio si sciolgono insieme in 40 cc. d'acqua. A questa soluzione si aggiungono circa gr. 22 di esametilentetrammina (4 mol.) sciolti pure in 40 cc. di acqua.

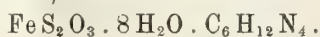
Si separano lentamente cristalli incolori romboedrici.

Calcolato	Mg	5,78	S	15,25	N	13,32
Trovato	Mg	5,81	S	15,02	N	13,38

Tiosolfato di manganese-esametilentetrammina
$MnS_2O_3 . 8H_2O . C_6H_{12}N_4$.

Se nella preparazione di questo composto si opera come per quello precedente assieme al prodotto d'addizione si ottengono degli iposolfiti doppî. Per avere il prodotto di addizione puro è necessario partire da una soluzione di tiosolfato di manganese preparata macinando in mortaio del tiosolfato di bario solido con la soluzione della quantità calcolata di solfato di manganese. Al liquido filtrato si aggiunge soluzione concentrata di esametilentetrammina in ragione di 4 mol. per 1 mol. di tiosolfato di manganese. Si ha tosto separazione di cristallini colorati debolmente in roseo, che all'aria imbruniscono. Sono solubilissimi in acqua. Dalle soluzioni acquose si separa per riscaldamento solfuro e idrato di manganese.

Calcolato	Mn	12,17	N	12,42
Trovato	Mn	11,98	N	12,79

Tiosolfato ferroso-esametilentetrammina
$FeS_2O_3 . 8H_2O . C_6H_{12}N_4$.

Si ottiene come il composto di magnesio facendo reagire le soluzioni fuori del contatto dell'aria. Cristallini bianchi verdognoli, che all'aria si alterano rapidamente diventando prima di color verde-scuro poi gialli.

Calcolato	Fe	12,35	N	12,39
Trovato	Fe	12,14	N	12,07

Tiosolfato di cobalto-esametilentetrammina
$CoS_2O_3 . 8H_2O . C_6H_{12}N_4$.

Cristallini rosei, inalterabili all'aria.

Calcolato	Co	12,95	S	14,08	N	12,31
Trovato	Co	12,71-12,97	S	13,94	N	12,65-12,33

Tiosolfato di nichel-esametilentetrammina
$NiS_2O_3 . 8H_2O . C_6H_{12}N_4$.

Si prepara come il composto di magnesio: cristalli di color verde-smeraldo.

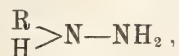
Calcolato	Ni	12,90	N	12,31
Trovato	Ni	12,92	N	12,38

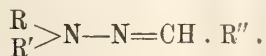
Chimica. — *Contributo allo studio della fototropia* [1]. Nota di F. GRAZIANI e F. BOVINI, presentata dal Corrisp. L. BALBIANO.

Il fenomeno della *fototropia* è stato riscontrato oramai in un numero assai grande di composti, appartenenti a diverse classi di sostanze: ma ogni ricerca diretta a stabilire l'essenza intima del fenomeno stesso, si è mostrata finora vana. Si è potuto soltanto formulare qualche regola che metterebbe in relazione la costituzione di alcune classi di composti colla possibilità o no di essere fototropi: così si è riscontrato che dei fulgidi di H. Stobbe [2], soltanto i diaril- e i triaril- fulgidi possono essere fototropi, mentre non si è mai riscontrata fototropia in monoaril- e tetraaril-fulgidi; d'altra parte si è finora sempre verificata la regola di M. Padoa e F. Graziani per ciò che si riferisce agli idrazoni [3]; infine recentemente H. Stobbe e H. Mallison [4] hanno potuto stabilire che in alcuni derivati dello stilbene è possibile la fototropia, quando in essi sia contenuto un aggruppamento solfonico ed in oltre un residuo acetil-aminico $CH_3CO - NH -$ o formil- aminico $HCO - NH -$.

Si presentava quindi conveniente un ulteriore studio, per cercare di mettere in relazione queste regole colla ragione intima del fenomeno. E poichè con grande probabilità, questa non sarà una soltanto, ma diversa per classi di composti sostanzialmente diversi, così noi abbiamo preso per ora in esame soltanto il gruppo degli idrazoni.

Partendo dalla considerazione che gli idrazoni finora esaminati per la fototropia derivano tutti da idrazine monosostituite, cioè del tipo

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>N-NH_2\,,$$

ci è sembrato utile di studiare se il fenomeno era ancora possibile quando anche l'altro idrogeno dell' —NH— fosse sostituito con un radicale R', cioè in idrazoni del tipo

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>N-N=CH\,.\,R''\,.$$

M. Padoa e L. Santi [5], che hanno studiato un'analoga questione per il

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del regio Politecnico di Torino.

[2] Liebig's Annalen, *359*, 1.

[3] Questi Rendiconti, 1909, II, pagg. 269 e 559; 1910, I, pag. 489.

[4] Ber. d. d. chem., Gesell., *46*, 1234 (1913).

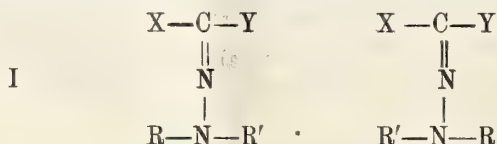
[5] Questi Rendiconti, 1912, II, 192.

caso degli osazoni, ritengono che per gli idrazoni di tále costituzione non si possa avere fototropia: tuttavia era conveniente compiere uno studio sistematico in questo senso.

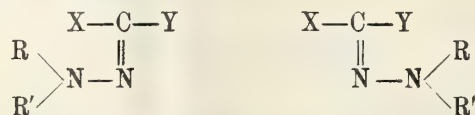
Finora abbiamo esaminato gli idrazoni della difenil- e della p-ditolil-idrazina, ed è risultato che *nessuno di questi composti è fototropo*, quantunque i radicali R ed R′ sarebbero in questo caso per sè stessi idonei alla fototropia.

A spiegazione di questi fatti si potrebbe supporre che sia necessaria la presenza dell'idrogeno libero dell' —NH—, il quale godrebbe di una certa mobilità, dando luogo a degli spostamenti di doppî legami. Se tale ipotesi è giusta, non si dovrà verificare mai la fototropia, nemmeno quando R ed R′ siano differenti fra di loro.

D'altra parte tanto nel caso di idrazine monosostituite, quanto per quelle in cui i due radicali sostituenti gli H dell' idrazina sono fra loro differenti, si può ammettere per gli idrazoni che ne derivano una stereoisomeria, di cui si possono così rappresentare le due forme possibili:

```
         X—C—Y        X —C—Y
           ||             ||
I          N              N
           |              |
         R—N—R′ .     R′—N—R
```

Queste due forme potrebbero essere quelle che si presentano nelle sostanze fototrope: la luce opererebbe il passaggio dall'una all'altra forma, il calore la trasformazione inversa (punto di scoloramento).

Dobbiamo però subito considerare che isomerie di questo tipo non sono mai state riscontrate negli idrazoni. Tali formule, analogamente a quelle date da Auwers e V. Meyer per la benzilmonossima ([1]), vennero dapprima accettate ad interpretare l'esistenza di idrazoni stereoisomeri, ma dimostrate, dopo lunga e cortese polemica, erronee da Hantzsch e Overton ([2]), giusta l'ipotesi già formulata da A. Werner e Hantsch ([3]). Secondo tali Autori, la stereoisomeria degli idrazoni, come quella delle ossime, deve essere invece rappresentata dagli schemi:

```
      X—C—Y          X—C—Y
 R\      ||           ||   /R
   >N—N               N —N<
 R′/                       \R′
```

È evidente che per tale specie di isomerie, sarebbe del tutto indifferente per gli idrazoni del nostro tipo, che essi provenissero da idrazine mono- o bi- sostituite, con radicali uguali o differenti.

([1]) Ber. d. d. chem. Gesell., *22*, 537.
([2]) Ber. d. d. chem. Gesell, *26*, 9 e 16.
([3]) Ber d. d. chem. Gesell., *23*, 11.

Con tutta probabilità sarà quindi la prima ipotesi quella che potrà dare una spiegazione del fenomeno della fototropia negli idrazoni. L'esame, che già abbiamo iniziato, di idrazoni in cui R ed R' sono differenti, ce ne darà forse la conferma.

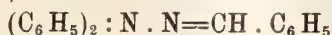
Vogliamo ricordare infine come sia stato recentemente osservato da H. Stobbe e H. Mallison [1] per i derivati dello stilbene, che la presenza di ossigeno attiverebbe il fenomeno, mentre invece l'impedirebbe un ambiente d'idrogeno. Ma poichè, come i precitati Autori hanno constatato, i mutamenti fototropi di questi composti sembrano di natura tutta particolare, non suscettibili quindi di una generalizzazione agli idrazoni, fulgidi, ecc., così noi non crediamo per ora di potere applicare criterii simili ai composti che abbiamo in esame. Sarebbe tuttavia assai interessante lo studiare se fenomeni analoghi si verifichino per gli idrazoni fototripi.

PARTE SPERIMENTALE.

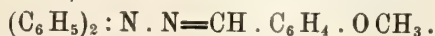
Difenilidrazoni.

Si sono preparati aggiungendo l'aldeide alla soluzione del cloridrato di difenilidrazina, in presenza di acetato sodico.

1. *Difenilidrazone della benzaldeide.*

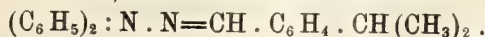
$$(C_6H_5)_2 : N . N{=}CH . C_6H_5$$

Dall'alcool in minutissimi aghetti giallo-verdognoli. Fonde a 125°. Già preparato da E. Fischer [2] col P. F. 122°.

2. *Difenilidrazone dell'anisaldeide.*

$$(C_6H_5)_2 : N . N{=}CH . C_6H_4 . OCH_3 .$$

Dall'alcool assoluto, in cui è poco solubile anche a caldo, cristalli bianchi ben formati. P. F. 76°. Non ci risulta noto.

	Calcolato	Trovato
N %	9,27	9,32

3. *Difenilidrazone del cuminolo.*

$$(C_6H_5)_2 : N . N{=}CH . C_6H_4 . CH(CH_3)_2 .$$

Cristallizza dall'alcool a 95° in lunghi aghi splendenti, gialli-citrino, che fondono a 80-81°. È già stato preparato da A. D. Maurenbrecher [3], col P. F. 78°,5-79°,5.

	Calcolato	Trovato
N %	8,92	9,04

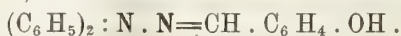
(1) loc. cit.

(2) Liebig's Annalen, *190*, 179.

(3) Ber. d. d. chem. Gesell, *39*, 3583.

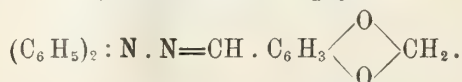
4. *Difenilidrazone dell'aldeide cinnamica.*
$(C_6H_5)_2 : N . N{=}CH . CH{=}CH . C_6H_5$.

Dall'alcool in aghetti piatti, gialli intenso, fondenti a 134°,5. Ottenuto precedentemente da Maurenbrecher (loc. cit.): P. F. 135-136°.

5. *Difenilidrazone dell'aldeide salicilica.*
$(C_6H_5)_2 : N . N{=}CH . C_6H_4 . OH$.

Dall'alcool a 95° si ottiene in aghi ben formati, leggermente rosei: P. F. 139-140°. Preparato da Stahel [1], col P. F. 138°,5.

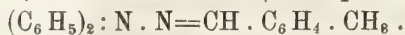
	Calcolato	Trovato
N °/₀	9,72	9,85

6. *Difenilidrazone del piperonal.*

$$(C_6H_5)_2 : N . N{=}CH . C_6H_3\left\langle {O \atop O} \right\rangle CH_2 .$$

Cristallizza dall' alcool diluito in aghi piatti, leggermente gialli, che fondono a 133°.

Maurenbrecher (loc. cit.) lo descrive col P. F. 134-135°.

	Calcolato	Trovato
N °/₀	8,86	9,05

7. *Difenilidrazone dell'aldeide p-toluica.*
$(C_6H_5)_2 : N . N{=}CH . C_6H_4 . CH_3$.

Dall'alcool assoluto in piccoli aghetti bianchi. P. F. 83-84°. Già preparato da Maurenbrecher (loc. cit.).

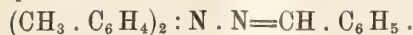
	Calcolato	Trovato
N °/₀	9,79	9,96

p-ditolilidrazoni.

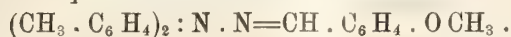
La p-ditolilidrazina, preparata col procedimento di A. Lehne [2], l'abbiamo ottenuta cristallizzata dal benzolo in fogliette fondenti a 170° (Lehne, 171-172°). Gli idrazoni furono ottenuti col solito metodo, e cristallizzati dall' alcool.

Nessuno di essi ci risultò noto.

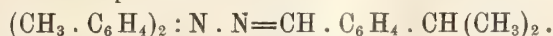
(1) Liebig's Annalen, *258*, 248.
(2) Ber. d. d. chem. Gesell., *13*, 1546.

1. *p-ditolilidrazone della benzaldeide.*
$(CH_3 . C_6H_4)_2 : N . N{=}CH . C_6H_5 .$

Piccoli prismi gialli, fondenti a 99°.

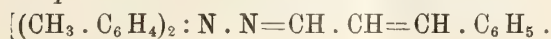
	Calcolato	Trovato
N °/₀	9,33	9,48

2. *p-ditolilidrazone dell'anisaldeide.*
$(CH_3 . C_6H_4)_2 : N . N{=}CH . C_6H_4 . OCH_3 .$

Si è ottenuto in grandi aghi piatti, leggermente giallognoli. P. F. 128°.

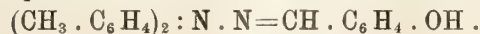
	Calcolato	Trovato
N °/₀	8,49	8,67

3. *p-ditolilidrazone del cuminolo.*
$(CH_3 . C_6H_4)_2 : N . N{=}CH . C_6H_4 . CH(CH_3)_2 .$

Lunghi aghi bianchi sericei, che fondono a 104°.

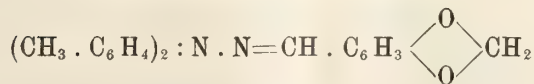
	Calcolato	Trovato
N °/₀	8,18	8,33

4. *p-ditolilidrazone dell'aldeide cinnamica.*
$(CH_3 . C_6H_4)_2 : N . N{=}CH . CH{=}CH . C_6H_5 .$

L'abbiamo ottenuto in aghi piatti di colore giallo intenso, P. F. 143°.

	Calcolato	Trovato
N °/₀	8,59	8,65

5. *p-ditolilidrazone dell'aldeide salicilica.*
$(CH_3 . C_6H_4)_2 : N . N{=}CH . C_6H_4 . OH .$

Polvere cristallina giallo-verdastra. Fonde a 126°.

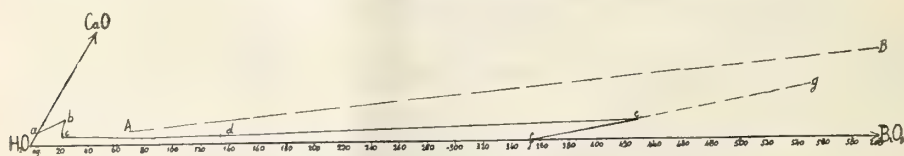
	Calcolato	Trovato
N °/₀	8,86	8,93

6. *p-ditolilidrazone del piperonal.*
$$(CH_3 . C_6H_4)_2 : N . N{=}CH . C_6H_3 \langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2$$

Fogliette bianche, fondenti a 134°.

	Calcolato	Trovato
N °/₀	8,14	8,11

Chimica. — *Sui borati.* Sistema $CaO-B^2O^3-H^2O$ *a 30°*. Nota III di U. Sborgi, presentata dal Socio R. Nasini [1].

In due Note precedenti [2] sono state riferite le esperienze da me eseguite per lo studio del sistema $CaO-B^2O^3-H^2O$ *a 30°*. Riportando i risultati della tabella della Nota II su uno dei soliti diagrammi triangolari di Roozeboom si ottengono le linee di solubilità *ab, bc, cd, de, ef* della fig. 1.

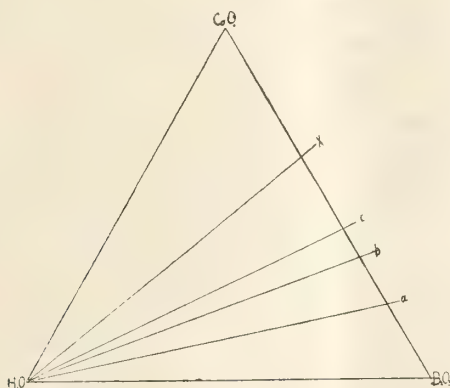
Non sono segnate le rette di coniugazione perchè trattandosi di composti pochissimo solubili è stato necessario riportare solo una piccola parte del triangolo per mettere in evidenza le linee di solubilità. Ma sono stati eseguiti naturalmente diagrammi più in grande e questi possono ricavarsi sempre dai dati delle tabelle. Il tratto *a b* della fig. 1 è la curva di solubilità della $Ca(OH)^2$. In *b* si ha per corpo di fondo $Ca(OH)^2$ e 1-1-6.

La *b c* è la curva di solubilità del composto 1-1-6, la *c d* del 2-3-9, la *d e* quella dell' 1-3-12, la *e f* quella dell'acido borico. Dei borati ora detti possono esistere senza decomporsi in presenza di acqua pura a 30° l' 1-1-6 e il 2-3-9, come risulta coi soliti metodi grafici dal diagramma triangolare [3]. La solubilità dell' 1-1-6 è espressa dai dati delle esperienze 8 e 9 ed ammonta come si vede a 0,24 % del sale anidro: la solubilità del 2-3-9 ricavata graficamente è di circa 0,29 % del sale anidro.

Nella figura 1 sono tracciate anche due linee tratteggiate, la A B e la *e g*. Queste linee si riferiscono ai risultati della tabella I della Nota I^a sui quali dicemmo di tornare dopo esaminate le curve stabili del sistema. Vedemmo che alcuni punti di solubilità ricavabili dalle esperienze della tabella I della Nota Iª giacciono su curve stabili: quelli indicati colla notazione Triborato giacciono sulla linea *d e* in prossimità di *e*, quelli indicati colla notazione Triborato, Acido borico coincidono dentro i limiti degli errori sperimentali nel punto *e*. Corrispondentemente a questo le linee di

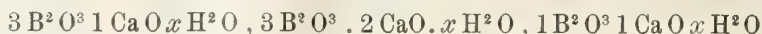
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale dell'Università di Pisa.

(2) Rend. Acc. Lincei, vol. XXII, 1° sem. 1913, pagg. 636 e 715.

(3) Il punto rispondente alla soluzione satura del 2-3-9 indecomposto è vicinissimo al punto *c*.

coniugazione per i primi decorrono verso il punto rispondente al triborato: le altre sono divergenti e intermedie tra triborato ed acido borico. I punti di solubilità ricavabili dalle altre esperienze che nell'ultima colonna della Tabella I della Nota I^a non portano alcuna indicazione di corpo di fondo sono situati alcuni in vicinanza di *a b* e sono irregolarmente disposti: le loro linee di coniugazione hanno varie direzioni: il sistema è certamente in uno stato di trasformazione e i risultati sperimentali non possono perciò fornire alcun indizio sui corpi di fondo presenti. Altri punti giacciono in una posizione intermedia tra A B e le curve di solubilità sottostanti e anche le rette di coniugazione che partono da essi sono divergenti e irregolari: qui pure il sistema è in piena trasformazione.

Si hanno poi tre punti quelli ricavabili dalle esperienze 57, 59 e 63 della tabella della Nota I^a i quali si trovano sulla linea di prolungamento della curva stabile di solubilità dell'acido borico: le linee di coniugazione indicano che si ha come corpo di fondo appunto l'acido borico. La *e g* è dunque il prolungamento metastabile della *f e*. Rimane finalmente una serie di punti i quali giacciono molto regolarmente sulla linea A B. Questo fatto fu accennato e in parte discusso nelle Note precedenti e fu detto allora come da questo si potesse sperare di avere qualche indizio sulla costituzione del precipitato amorfo attraverso il quale il sistema giunge all'equilibrio. Le linee di coniugazione che partono dai vari punti della linea A B formano più o meno regolarmente un fascio convergente situato nel diagramma triangolare in una posizione indicante un composto più ricco in calce che non il metaborato. È noto che nei diagrammi di Roozeboom una linea diretta da un vertice al lato ad esso opposto rappresenta in tutti i suoi punti un composto a rapporto costante dei due componenti posti agli estremi del lato stesso e precisamente il rapporto rispondente al punto in cui la linea attraversa il lato. Le linee dirette da H^2O al lato $CaO - B^2O^3$ della fig. 2 indicano dunque

composti a rapporto costante $\frac{CaO}{B^2O^3}$. In particolare le linee *a*, *b*, *c* indicano rispettivamente il rapporto costante che si ha nei composti

$$3\,B^2O^3\,1\,CaO\,x\,H^2O\;,\;3\,B^2O^3\,.\,2\,CaO\,.\,x\,H^2O\;,\;1\,B^2O^3\,1\,CaO\,x\,H^2O$$

a cui appartengono i corpi di fondo stabili a 30°. La linea X rappresenterebbe poi la linea in cui il rapporto $\frac{CaO}{B^2O^3}$ è quello che si avrebbe nei composti della formula $1\,B^2O^3$, $2\,CaO$, $x\,H^2O$.

Ora il fascio di linee di coniugazione partenti dalla curva A B di cui ho parlato prima tende più o meno regolarmente verso questa linea X. Ho detto più o meno regolarmente perchè alcune delle linee di coniugazione sono leggermente spostate e questo anche nell'ipotesi che il corpo di fondo amorfo della linea A B fosse un composto definito sarebbe sempre spiegabile perchè è certo che non sempre potè cogliersi al momento dell'analisi il punto in cui il corpo di fondo amorfo e la soluzione sovrastante non avessero cominciato a subire qualche trasformazione piccola, ma tuttavia tale da farsi sentire sui risultati analitici. Ora composti del tipo B^2O^3, $2\,CaO$, $x\,H^2O$, sono stati preparati ma non per via umida. Ouvrard [1] ottenne il sale anidro $2\,CaO\,.\,B^2O^3$ fondendo B^2O^3, CaO, $CaCl^2$ in presenza di NaCl o KCl. Il composto così preparato è stabile in presenza di acqua. Se anche nel caso nostro il precipitato di cui la linea A B rappresenterebbe la curva di solubilità sia un composto del tipo 1-2-*x*, cioè il borato più semplice di quelli fin qui conosciuti immediatamente più basico del borato neutro (metaborato) del tipo 1-1-*x* (vedi anche fig. 2), parrebbe per lo meno possibile dati tutti i risultati sperimentali esposti nel corso di questa Nota e nelle precedenti. Può sembrare a prima vista strano che tale composto più basico esista in presenza di soluzioni fortemente concentrate in H^3BO^3, ma si tratterebbe intanto di un'esistenza labile ed è inoltre certo, per quanto risulta dalle esperienze e comunque si vogliano interpretare, che nel precipitato amorfo si ha nel rapporto $\frac{CaO}{B^2O^3}$ un eccesso di CaO in confronto a quello che si trova nei composti neutri, cosicchè è sempre inevitabile ammettere che o qualche borato basico o della $Ca(OH)^2$ esistano temporaneamente in presenza di soluzioni concentrate in acido borico. Ho già detto come dai punti di solubilità situati irregolarmente tra la A B e le curve stabili sottostanti si partano delle linee di coniugazione irregolari e divergenti. Aggiungo ora che queste linee sono tutte intermedie tra la direzione X e le direzioni *a*, *b*, *c* (ved. fig. 2) dei composti stabili. Anche questo è un indizio che il sistema si trasforma dalla configurazione che ha in A B a quella che

[1] Compt. rend. 411 (1905), 353, 1023.

ha sulle curve stabili. Ho pure già detto che partendo da metaborato, acido borico ed acqua il sistema segue la stessa via di trasformazione che partendo da CaO, H^3BO^3, H^2O.

È per tutte queste ragioni che ho creduto opportuno di riportare e di illustrare anche le esperienze che forniscono i punti non situati sulle curve stabili, perchè, anche prescindendo da qualunque interpretazione teorica, quelle esperienze indubbiamente stabiliscono una continuità di fenomeni — quella espressa dalla linea A B — che caratterizza lo stadio iniziale per cui passa il sistema prima di pervenire all'equilibrio.

Il presente sistema verrà studiato anche ad altre temperature.

Mineralogia. — *Grothina, un nuovo minerale.* Nota preliminare di Ferruccio Zambonini [1], presentata dal Corrisp. G. De Lorenzo.

Grazie all'opera indefessa di Arcangelo Scacchi sono ben noti a tutti i mineralisti quei singolari blocchi di calcare più o meno metamorfosato, ricchi in fluorite ed in nocerina, che si rinvengono inclusi nel tufo pipernoide della Campania, specialmente nei dintorni di Nocera e di Sarno. Da vario tempo mi sto occupando dello studio dei minerali importantissimi di quei blocchi, ed in attesa che la monografia alla quale attendo sia compiuta, reputo opportuno il riferire brevemente fin da ora su uno di quei minerali, che, almeno per quanto io so, dovrebbe essere nuovo per la scienza.

Il nuovo minerale è stato da me osservato sotto forma di piccoli, ma bellissimi cristallini tabulari, vivamente splendenti, in un piccolo frammento di un blocco, particolarmente importante, per presentare sulla sua superficie esterna dei numerosi cristallini di microsommite, che sono i più nitidi tra tutti quelli finora rinvenuti nel tufo campano. Sotto la microsommite si hanno degli straterelli di pirosseno bruno, di mica bruna ed incolora, poi uno strato con spessore variabile di fluosiderite, ovvero sulle pareti di alcune fenditure, si rinvengono i cristallini del nuovo minerale, isolati o riuniti in gruppi, a formare, talvolta, delle piccole massecole. Come si verifica di solito nei blocchi del tipo di quello descritto, diffusa ovunque è la fluorite.

I cristallini del nuovo minerale sono perfettamente limpidi ed incolori, possiedono splendore vitreo assai pronunciato, e quelli che io ho finora misurato sono tutti fortemente tabulari.

Appartengono al sistema rombico, e le forme semplici che io ho riscontrato in essi sono le seguenti: $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $e\{101\}$, $o\{111\}$, $r\{121\}$. Queste forme si riuniscono nelle seguenti combinazioni: bmo;

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di mineralogia della R. Università di Palermo, diretto dal prof. F. Zambonini.

b m e o ; *b c m e o* ; *b m e o r*. L'*habitus* dei cristalli varia entro gli aspetti estremi rappresentati dalle due figure 1 e 2.

Le forme più importanti ed estese sono {010} , {111} e {110}: tutte le altre, pur essendo abbastanza frequenti, salvo {001} che non è comune, possiedono sempre faccette molto esili del tutto subordinate.

Tutte le facce sono piane e fortemente splendenti, sicchè le misure eseguite sono esattissime. Dai migliori angoli ho calcolato le costanti

$$a : b : c = 0,4575 : 1 : 0,8484.$$

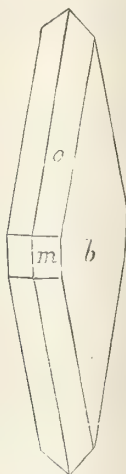
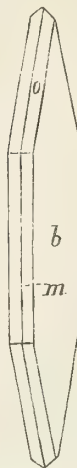



FIG. 1. FIG. 2.

Nella tabella che segue sono riuniti i più importanti angoli misurati, messi in confronto con i valori teorici dedotti dalle costanti surriferite.

Angoli	Limiti delle misure	N.	Media	Calc.
(010):(110)	65° 20 ½′ - 65° 32′	11	65° 25′	65° 25′
(110):(1$\bar{1}$0)	—	2	49 9	49 10
(010):(111)	67° 56′ - 68° 6′	12	68 4	68 4
(111):(1$\bar{1}$1)	43 48 - 43 53	4	43 51	43 52
(010):(101)	90 0 - 90 1	2	90 0 ½	90 0
(111):(101)	21 52 - 21 58 ½	4	21 55	21 56
(010):(121)	51 1 - 51 17	3	51 11	51 9
(121):(111)	—	2	16 49	16 53
(111):(1$\bar{1}\bar{1}$)	70 26 - 70 36	3	70 30	70 32
(110):(111)	26 6 - 26 9	5	26 7	26 7
(111):($\bar{1}\bar{1}$1)	127 44 - 127 48	5	127 46 ½	127 46

Il peso specifico, determinato col metodo della sospensione a + 21° C, in un cristallo è risultato uguale a 3,079; in un altro, a 3,090.

La bisettrice acuta, positiva è perpendicolare a $\{100\}$: il piano degli assi ottici è parallelo a $\{001\}$. 2 E sembra essere di media grandezza: la dispersione è $\varrho < \nu$.

I cristallini limpidi ed incolori del minerale studiato, riscaldati al cannello su un filo di platino, diventano bianchi, opachi, ma non fondono, limitandosi ad arrotondarsi appena sui bordi. L'acido cloridrico a caldo decompone i cristallini con grande difficoltà e, sembra, soltanto parzialmente: l'acido solforico, invece, sempre a caldo, li attacca abbastanza facilmente. Durante l'azione dell'acido solforico non ho osservato sviluppo di acido fluoridrico, ma questo fatto potrebbe dipendere non dalla mancanza del fluoro nel minerale, ma dalla quantità di sostanza adoperata, che fu molto piccola. Dopo eliminato l'acido solforico riprendendo con acqua, rimane insolubile un residuo di silice: nella soluzione ho constatato la presenza dell'alluminio (con pochissimo ferro) e del calcio, quest'ultimo abbondante.

La quantità troppo tenue di materiale disponibile non ha permesso ulteriori indagini chimiche, ma sulla esistenza degli elementi indicati come costituenti essenziali del minerale esaminato non può esservi dubbio.

Io non conosco nessun minerale di calcio che abbia le proprietà fisiche e cristallografiche di quello descritto, il quale costituisce, perciò, una nuova specie. Dovendo darle un nome, io propongo di chiamarla Grothina [1], in onore di Paul Groth, lo scienziato insigne che in questo mese di giugno compie il suo settantesimo anno di età ed è stato ed è per me un Maestro, ammirato per il suo sapere, profondamente amato per la sua bontà.

Geologia. — *Prime osservazioni sul gruppo vulcanico di M. Narcao nel Sulcis (Sardegna)* [2]. Nota del dott. Emilio Tacconi, presentata dal Socio G. Struever.

Nello scorso anno mi recai in Sardegna per iniziare lo studio delle formazioni vulcaniche del Sulcis, incominciando dal gruppo di M. Narcao, che anche dal Lamarmora è indicato come assai opportuno per « ... étudier les « différents aspects sous lesquels se présentent les produits plutoniques, qui « à plusieurs reprises ont traversé et recouvert les dépôts neptuniens pre- « éxistents » [3]. Ma colto dalle febbri dopo pochi giorni di permanenza a Narcao, fui costretto a ritornare in continente, troncando le mie ricerche;

[1] Come è noto, il nome di grothite è stato adoperato dal Dana per indicare una varietà di titanite. Conformandomi all'uso già seguìto per casi simili (blomstrandite e blomstrandina, nordenskjöldite e nordenskjöldina, ecc.) adotto la terminazione in *ina* per il nome del nuovo minerale.

[2] Lavoro eseguito nell'Istituto mineralogico della R. Università di Pavia.

[3] A. Lamarmora, *Voyage en Sardaigne. Itinéraire*, vol. I, pag. 252.

febbri di cui risentii le conseguenze per tutto l'anno, e che mi impedirono di attendere con la necessaria attività al lavoro di laboratorio, così che sono costretto a rinviare la pubblicazione dell' intero lavoro a più tardi, dovendo anche compiere una nuova gita sul posto per risolvere certi dubbî che ancora mi lasciano incerto sopra talune interpretazioni. Mi limito perciò in questa Nota preventiva a dare un cenno sommario della regione ed a descrivere succintamente i tipi più importanti di rocce, riserbandomi di dare la descrizione dei tufi, degli inclusi, dei projetti, ecc., nel lavoro completo in cui cercherò di ricostruire i diversi momenti della attività vulcanica di questa regione, che ritengo col Lamarmora strettamente connessa con quella della restante parte del Sulcis.

Con la denominazione di *gruppo di M. Narcao* intendo il complesso di quei tre rilievi, assomiglianti tra loro per il caratteristico aspetto ad acrocoro, che coi nomi di M. Narcao, M. Essu e M. Murdeu sorgono a sud del paese di Narcao. Considerati complessivamente si direbbe che essi, ora perfettamente distinti l'uno dall'altro, formassero in origine un unico pianoro, avente la sua massima elevazione a M. Narcao (m. 480) e che andava degradando verso sud-ovest, ripiano che venne in seguito suddiviso negli attuali per l'azione erosiva dei corsi d'acqua, la cui portata, e quindi la potenza erosiva, era senza confronto superiore all'attuale, come lo dimostrano parecchi fatti ai quali avrò occasione di accennare, non ultimo l'ampiezza stessa e la profondità delle incisioni scavate.

Lamarmora parla abbastanza diffusamente di questi tre rilievi [1]. Innanzi tutto ammette una analoga, se non identica, costituzione dei due monti Narcao ed Essu, dicendo che le loro cime sono formate da trachite porfirica violacea, passante inferiormente ad una trachite terrosa o specie di *argilofiro*, sovrapposto a banchi regolari di un conglomerato o meglio di una brecciola, costituita da frammenti assai svariati così per la forma come per le dimensioni e la natura litologica, fra i quali predominano quelli grossi ed angolosi della sovrapposta trachite, unitamente a ciottoli arrotondati di granito, di quarzo e di rocce siluriane, ciottoli derivati dalla puddinga eocenica, sulla quale la brecciola si adatta con stratificazione discordante. Accenna pure alla presenza in questa brecciola di frammenti rotolati di una roccia nera peridotica e fonolitica, che affiora in posto alla base settentrionale di tutti e due i monti Narcao ed Essu, roccia che: « ... nous avons lieux de regarder comme « la plus récente de tout ce groupe... ». Ma appunto per metter d'accordo questa sua asserzione con la presenza suaccennata di ciottoli della stessa roccia nella brecciola trachitica, soggiunge che: « ... dans ce point de la « Sardeigne nous sommes forcés d'admettre deux apparitions distintes de la « roche noire phonolitique; une qui a produit les galets... et l'autre qui a

[1] Op. cit., parte 3a; *Geologie,* vol. I, pagg, 237, 491, 494, 495, 570, 572.

« formé la masse de roche noire péridotique, qui a traversé de bas en haut « le terrain éocène et la brecciole... », asserzione questa che, dalle osservazioni da me fatte finora, quantunque incomplete, non ritengo si possa accettare.

Riguardo al M. Murdeu, Lamarmora osserva che l'unica differenza che esiste tra esso ed il M. Essu consiste nella mancanza della roccia nera, alla quale mancanza fa risalire la quasi orizzontalità della piattaforma di Monte Murdeu poichè, seguendo le ipotesi d'allora sulla formazione dei coni vulcanici, la roccia da lui chiamata fonolitica, oltre che essere la più recente, sarebbe stata anche « ... la matière soulevante, qui ne serait venue au jour « que du côte du nord, tandis qu'elle serait réstée latente au bas de cette « montagne singulière (M. Narcao) ».

Senza entrare per ora in una discussione sopra le interpretazioni del Lamarmora circa i rapporti tra le diverse rocce eruttive, dirò che, per quanto riguarda la natura della formazione sedimentaria costituente la base dei tre rilievi in questione, le mie osservazioni concordano colle sue; tale formazione è data da una arenaria ad elementi assai minuti, prevalentemente quarzosi, con cemento calcare abbondante, alla quale si sovrappone qua e là un conglomerato di ghiaie e ciottoli arrotondati di calcare, scisto e granito. Ambedue queste formazioni appartengono all'Eocene, e merita di essere messo in evidenza il fatto, già notato da Lamarmora, che in esse mancano completamente elementi delle sovrastanti rocce vulcaniche, il che ci permette di stabilire in modo sicuro che le manifestazioni vulcaniche di questa regione sono certamente posteoceniche. Il conglomerato suddetto, che si mostra evidente specialmente in corrispondenza alle incisioni dei torrenti, non va confuso con una breccia più o meno cementata che, con disposizione discordante, vi si sovrappone qua e là e che risulta costituita in parte dai ciottoli provenienti dallo sfacelo del conglomerato stesso ed in parte da blocchi e frammenti di rocce vulcaniche, pure esclusivamente andesitiche (roccia peridotica e fonolitica di Lamarmora). Tale breccia che in taluni punti raggiunge la potenza di tre e più metri, mentre nella parte inferiore è prevalentemente costituita da elementi rotolati (calcare, scisti, granito) in quella superiore risulta quasi totalmente formata da materiale vulcanico locale.

Sulla formazione eocenica e sulla breccia, dove questa esiste, trovansi i tufi in istrati pressochè orizzontali, concordanti colla breccia e discordanti rispetto al conglomerato ed all'arenaria; hanno potenza assai rilevante e comprendono numerosi blocchi della roccia costituente la piattaforma terminale; sono attraversati dalla roccia chiamata fonolitica da Lamarmora, la quale non raggiunge mai la colata formante la piattaforma.

Ma, richiamando quanto ho detto in principio di questa Nota, mi limito qui a descrivere succintamente i due più importanti tipi di rocce, quelli che secondo me corrispondono a due successive fasi eruttive.

1. Questa roccia, chiamata trachite peridotica e fonolitica da Lamarmora, comparisce sul versante N-O di M. Essu, affiora lungo i fianchi N-E, N, S, e S-SO di Monte Narcao, fino alla sella tra questo Monte e la punta Untruxio. Complessivamente, quindi, parrebbe che essa, con variazioni più o meno marcate nella composizione mineralogica, costituisca quasi come un semicerchio irregolare che, dal versante N-O del M. Essu, giunge fino a quello S-SO di Monte Narcao. È sempre compresa nei tufi o nel conglomerato tufaceo, e, come aveva osservato Lamarmora, manca completamente a M. Murdeu.

In generale è molto compatta, di colore bruno più o meno intenso, talora rossastro per alterazione; nella massa fondamentale si distinguono facilmente gli interclusi biancastri di feldispato ed altri meno appariscenti ed assai più scarsi di pirosseno rombico di colore verde giallognolo; qua e là sporgono dalle superfici di frattura dei cristalli prismatici di colore tendente al nero, che all'esame microscopico si rivelano per augite. In taluni punti gli interclusi feldispatici presentano un colore rosso-mattone, quasi avessero subìto un processo di cottura.

Al microscopio la roccia rivela una struttura porfirica più o meno marcata, con accenni talora abbastanza evidenti alla struttura fluidale; non sono pure infrequenti i passaggi alla struttura porfirica jalopilitica. Gli interclusi sempre presenti ed in quantità prevalente sono dati da feldispati di Ca ed Na, pirosseno rombico (iperstene) e monoclino (augite) e magnetite; molto meno frequenti ed in quantità assai scarsa l'orneblenda, l'olivina e la mica. Gli interclusi feldispatici sono nettamente idiomorfi, allungati secondo z o tabulari, di dimensioni variabili, che raramente però raggiungono i tre millimetri, mantenendosi normalmente entro limiti assai minori. Frequente la struttura zonata, solitamente con crescente basicità dalla periferia al centro, come lo dimostrano i valori delle estinzioni. Numerosissime le inclusioni, date specialmente da vetro e da granuli di pirosseno, più raramente da magnetite o da gas; negli individui a struttura zonata si nota spesso una interposizione di granuli vetrosi regolarmente distribuiti secondo la disposizione delle zone. Gli indici di rifrazione sono abbastanza elevati, corrispondendo a quelli di termini che arrivano fino alle bitowniti; infatti, da osservazioni sopra frammenti isolati immersi in liquidi ad indice di rifrazione noto ebbi $n_{p1} \leq 1{,}568$, $n_{g1} \geq 1{,}568$. Negli individui a struttura zonata, però, da un nucleo bitownitico piuttosto basico si passa ad una labradorite acida, come lo provano le estinzioni misurate in lamine pressochè parallele a (010) e riferite allo spigolo (010) (001):

Nucleo, 31°; 1ª zona, 27°; 2ª zona, 22°; 3ª zona, 16°.

Talvolta la basicità non va decrescendo dal centro alla periferia, ma si osserva una alternanza di zone con basicità diversa: Nucleo, 30°; 1ª zona, 20°;

2ª zona, 25°; 3ª zona, 21°; 4ª zona, 16°. Secondo alcune determinazioni in lamine di sfaldatura secondo (001), con struttura zonata, si avrebbero termini veramente anortitici: Nucleo, 34°; 1ª zona, 27°; 2ª zona, 22°.

Sono abbastanza frequenti i geminati doppî secondo le leggi dell'albite e di Carlsbad; le misure di estinzione fatte nella zona simmetrica tanto in geminati semplici quanto in quelli doppî, confermano le determinazioni suddette; nei geminati semplici arrivano fino a 43°-44°, mentre nei geminati doppî ottenni i seguenti valori:

		I	II			I	II
1)		44°	22°	7)	nucleo	45°	25° 1/2
2)		38°	28°		periferia	35°	16°
3)		29°	24°	8)	nucleo	35°	26° 1/2
4)		43°	26° 1/2		periferia	23°	16°
5)	nucleo	40° 1/2	25° 1/2	9)	nucleo	38°	21° 1/2
	periferia	24°	18°		periferia	25°	13° 1/2
6)	nucleo	46°	27° 1/2	10)	nucleo	42°	27°
	1ª zona	38°	23°		periferia	36°	20°
	2ª zona	27°	15°				

Si può quindi concludere che gli interclusi feldispatici sono compresi fra una labradorite acida $Ab_1 An_1$ ed una bitownite $Ab_1 An_4$; con prevalenza dei termini basici su quelli acidi.

L'iperstene, che si presenta in individui idiomorfi allungati secondo z, della lunghezza di circa mm. 0,05, più raramente di lunghezza maggiore che può arrivare fino a 2 mm., si riconosce per i seguenti caratteri: Marcato pleocroismo: n_g verde-chiaro; n_m giallo, giallo-rossastro chiaro; n_p rosso-bruno; birifrazione non molto forte, angolo degli assi ottici assai ampio e segno ottico negativo. Frequentemente è trasformato in serpentino di color verdognolo, ed in generale si osserva che la trasformazione, più o meno avanzata, va dal centro alla periferia delle lamine. L'augite, in generale, è meno abbondante dell'iperstene; trovasi in cristalli prismatici, piuttosto tozzi, non pleocroici, talora geminati secondo (100); l'estinzione su lamine prossime a (010) è $c\,n_{g1} = 44°\text{-}49°$. La magnetite è assai abbondante, disseminata nella pasta fondamentale e contenuta come inclusione nei pirosseni; si presenta nei soliti granuletti di color nero, opachi, spesso a contorno ottaedrico, più raramente a contorno rombododecaedrico. Affatto subordinati e non sempre presenti gli altri minerali citati: L'orneblenda basaltica in rarissime e sottili laminette allungate secondo z, in parte riassorbite e circondate da un orlo nero di magnetite; colore bruno e pleocroismo assai marcato: n_g (allungamento) = bruno-giallastro, n_p = giallo-chiaro; l'estinzione ($c\,n_g$) su tali lamine si aggira attorno ai 10°. Ancora più scarse sono la mica bruna biotitica, con marcato pleocroismo nei toni bruni e carattere

ottico negativo, spesso trasformata in clorite verdognola, e l'olivina in piccoli granuli arrotondati di colore giallognolo con forte rilievo e marcata doppia rifrazione. Qua e là compaiono pure dei granuli di dimensioni maggiori, taluni con accenno ad un contorno cristallino, di colore giallo-aranciato carico, poco pleocroici, con potere rifrangente abbastanza elevato e doppia rifrazione energica; ritengo trattarsi di iddingsite, quantunque non presenti il marcato pleocroismo che solitamente si osserva in questo minerale.

La pasta fondamentale risulta costituita da microliti feldispatici, piccoli granuli di magnetite, rari individui di pirosseno trimetrico e di mica, e da una base vetrosa. I feldispati, in listerelle per lo più sottili ed allungate, più raramente tozze, hanno sempre indici di rifrazione superiori a quello del balsamo, però con birifrazione più debole di quella degli interclusi. Appartengono anch'essi alla serie sodico-calcica e si presentano frequentemente geminati secondo la legge dell'albite; le estinzioni misurate nella zona simmetrica raggiungono un massimo di 20°, per cui trattasi di una andesina basica. La pasta vetrosa, più o meno abbondante, ha potere rifrangente minore di quello del balsamo, è generalmente incolora, più raramente passante ad un colore giallo bruno.

Per i caratteri mineralogici questa roccia può essere definita una *andesite iperstenica-augitica*: l'analisi chimica conferma la denominazione data:

SiO_2 58,27 ; TiO_2 tr. ; Al_2O_3 17,80 ; Fe_2O_3 5,29 ; FeO 3,87 ; MgO 1,57 ; CaO 6,01 ; Na_2O 2,01 ; K_2O 1,02 ; H_2O (arrovent.) 2,98 ; totale 99,66.

Formola magmatica secondo Loewinson Lessing [1]:

$$\alpha = 2{,}54 \ ; \ \beta = 57 \ ; \ RO : R_2O_3 : SiO_2 = 1{,}23 : 1 : 4{,}76 ;$$
$$R_2O : RO = 1 : 3{,}42.$$

Questi valori concordano abbastanza bene con quelli della formola media data dal suddetto autore per le andesiti; solo si osserva una minore quantità di RO in confronto di una quantità alquanto maggiore di R_2O_3 [2].

La composizione mineralogica, o meglio i rapporti fra i diversi componenti, varia alquanto a seconda della località. Così nei campioni raccolti sul versante N-O di M. Essu la roccia ha colore grigio piuttosto chiaro per una maggiore abbondanza di interclusi feldispatici; qui è pure alquanto più frequente l'augite ed i feldispati della pasta fondamentale sono meglio differenziati. Analogamente dicasi per i campioni raccolti sul versante N-E di M. Narcao, dove gli interclusi pirossenici sono molto ben differenziati, quantunque più piccoli, e la magnetite, in granuli assai minuti, è molto abbon-

(1) *Studien über die Eruptivgesteine.*

(2) In questa Nota non dò le formole di Osann, riserbandomi di riportarle, unitamente al triangolo per la rappresentazione grafica, per tutte le rocce del gruppo di M. Narcao, onde stabilire gli eventuali confronti con rocce analoghe della Sardegna.

dante. La struttura fluidale è meglio evidente nei campioni raccolti nel pendìo N di M. Narcao, mentre i feldispati della pasta fondamentale sono ridotti ad esilissimi fili.

2. Questo secondo tipo di roccia, chiamato dal Lamarmora trachite porfirica, costituisce la piattaforma terminale di M. Narcao, Essu e Murdeu; presenta tutti i caratteri di una colata, con potenza variabile da 10 a 20 m., spesso con struttura colonnare. Ha colore variabile dal rosso-cupo (in taluni punti tendente al violaceo) al rosso-chiaro, al rosa sbiadito; non si può stabilire in modo assoluto una distribuzione regolare della colorazione, quantunque in generale si osservi una minore intensità passando dalla base, al contatto cioè coi tufi sottostanti, alla sommità della piattaforma. Non è molto compatta e comprende numerosi noduli irregolari di colore bianco-sporco o grigiastro o cenerognolo, di aspetto spugnoso, quasi pomiceo, nei quali brillano cristallini incolori, vitrei, di sanidino. Spesso questi noduli sono profondamente alterati, ed allora si presentano come una massa terrosa di colore giallo più o meno carico. Nella roccia non si trovano, colla lente, che dei cristallini vitrei di feldispato, prismatici con lunghezza fino a 3 mm. e qualche rarissimo granulo giallognolo di olivina.

Al microscopio la roccia si presenta con aspetti piuttosto svariati, passando dalla struttura porfirica, quale si osserva nei campioni raccolti a M. Essu, ad una struttura nettamente fluidale (M. Narcao e Murdeu). Contiene numerosi inclusi di dimensioui variabili, alcuni costituiti esclusivamente da pasta vetrosa, altri invece dati da una base vetrosa in cui sono disseminati dei microliti feldispatici e che ricordano la pasta fondamentale di rocce porfiriche, pare di andesite; quelli vetrosi sono di colore bruno, più chiari gli altri. Maggiori osservazioni in proposito non posso aggiungere, riserbandomi di farlo se mi sarà dato di raccogliere altro materiale e di separarlo per farne l'analisi.

Tra gli interclusi predomina di gran lunga il sanidino; si presenta in larghe lamine, spesso allungate secondo z e frequentemente geminate secondo la legge di Carlsbad. Il potere rifrangente, determinato in lamine di sfaldatura secondo (001) e (010), è sempre maggiore di 1,519 e minore di 1,524; confronti col balsamo diedero risultati concordi, essendo sempre gli indici di rifrazione inferiori a quelli del balsamo; doppia rifrazione debole e carattere ottico negativo. Sulle lamine secondo (010) l'estinzione è inclinata di 5°. Assai meno abbondante è un feldispato sodico-calcico appartenente alla serie oligoclasio-andesina, il cui massimo di basicità arriva ad $Ab_3 An_1$; gli indici di rifrazione sono leggermente superiori a quelli del balsamo, il carattere ottico negativo. Le estinzioni massime, misurate in lamine prossime a (010) arriva a $-3°$; comune la geminazione polisintetica secondo l'albite, piuttosto scarsi i geminati doppi; i seguenti valori vennero

misurati in tre di tali geminati tagliati assai prossimi alla zona simmetrica:

	I	II
1)	$5^\circ \, ^1/_2$	11°
2)	4°	14°
3)	$2^\circ \, ^1/_2$	8°

Gli interclusi feldispatici sono spesso rotti e risaldati; talora meglio che in individui ben differenziati si presentano come frammenti di cristalli maggiori, tanto che in talune sezioni la roccia, anche per l'aspetto della pasta fondamentale, presenta piuttosto l'apparenza di un tufo; solo l'esame di parecchie sezioni e l'osservazione sul terreno non permettono alcun dubbio sulla sua natura.

Gli interclusi colorati sono scarsissimi e si riducono a pochi granuli giallognoli di olivina con qualche plaga iddingsitica, laminette di pirosseno rombico, spesso alterato con bordi sfrangiati costituiti da un orlo nerastro pure di magnetite, la quale è pure presente coi soliti granuletti, raramente a contorno cristallino; comparisce pure qualche laminetta di mica bruno-verdastra.

La pasta fondamentale è abbondantissima e pochissimo differenziata; ha colore variabile dal grigio-chiaro quasi incoloro fino al grigio-scuro o giallastro; potere rifrangente superiore a quello del balsamo, ed in taluni punti sono differenziati dei minutissimi microliti feldispatici, che per le dimensioni loro eccessivamente esigue, non permettono una sicura determinazione.

L'analisi chimica di questa roccia diede i seguenti risultati: $Si\,O_2$ 70,44; $Ti\,O_2$ tr. ; $Al_2\,O_3$ 15,54 ; $Fe_2\,O_3$ 3,26 ; $Fe\,O$ 0,69 ; $Mn\,O$ tr. ; $Mg\,O$ 0,76; $Ca\,O$ 1,63 ; $Na_2\,O$ 1,12 ; $K_2\,O$ 4,59 ; $H_2\,O$ (arrovent.) 1,40 ; $P_2\,O_5$ tr.; totale 99,43. Nella classificazione di Loevinson Lessing questa roccia troverebbe il suo posto fra le lipariti, come risulta dalla seguente formola magmatica:

$$\alpha = 5{,}52 \;;\; \beta = 25 \;;\; RO : R_2\,O_3 : Si\,O_2 = 0{,}7 : 1 : 6{,}7 \;;\; R_2\,O : RO = 1{,}2 : 1 .$$

Siccome però, mentre quasi tutti questi valori concordano con sufficiente approssimazione, il rapporto $R_2\,O : R\,O$ si scosta notevolmente presentando invece una maggior analogia con quello corrispondente alle trachiti, così non ritengo opportuno dare una denominazione definitiva a questa roccia, riserbandomi di farlo quando avrò esaminato altro materiale e compiuto qualche altra analisi.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente dà il triste annuncio della morte del Socio straniero prof. dott. Enrico Weber, mancato ai vivi il 17 maggio 1913; apparteneva il defunto all'Accademia, per la Matematica, sino dal 23 agosto 1897.

E. M.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL' ACCADEMIA
presentate nella seduta del 2 marzo 1912.

Agamennone G. — Le repliche del disastroso terremoto Calabro-Messinese del 28 dicembre 1908. (Estr. dalla « Riv. di Astronomia e Scienze affini », an. VI). Torino, 1912. 8°.

Agamennone G. Lo stato attuale del Vesuvio. (Estr. dalla « Riv. di Astron. e scien. affini », an. VI). Torino, 1912. 8°.

Bibliotheca Nacional de Rio de Janeiro. — Regulamento, etc. Rio de Janeiro, 1911. 8°.

Castro J. F. — Estudio sobre los ferrocarriles Sud-Americanos y las grandes lineas internacionales. Montevideo, 1893. 8°.

Charpy A. — Études d'anatomie. Toulouse, 1891. 8°.

De Toni G. B. — Dalle « Osservazioni microscopiche » di Bonaventura Corti. Appunti. (Estr. dagli « Atti del Regio Istit. Veneto di scienze, lett. ed arti », t. LXXII). Venezia, 1913. 8°.

De Toni G. B. — L'erbario di Tommaso Andrea Morelli, medico del sec. XVIII. Contribuzione alla storia della Botanica. (Estr. dagli « Atti del R. Istit. Veneto di sc., lett. ed arti », t. LXXII). Venezia, 1912. 8°.

De Vasconcellos F. — Sur la rotation des forces autour de leurs points d'application et l'équilibre astatique. (Extr. des « Annaes da Academ. polytechnica do Porto », t. VII). Coimbra, 1912, 8°.

Heredia C. E. — Observaciones sobre el método crioscópico y relaciones entre los cuerpos simples. Buenos Aires, 1912. 8°.

Linné (von) C. — Skrifter. V. Iter Lapponicum. Andra Upplagan med bilagor och noter ombesörjd af Th. M. Fries. Upsala, 1913. 8°.

Lovisato D. — Altro contributo echinologico con nuove specie di « Clypeaster » in Sardegna. (Estr. dal « Bollet. della Soc. geol. italiana », vol. XXXI). Roma, 1912. 8°.

Mazzarella G. — Studî di etnologia giuridica. Vol. III. Etnologia analitica dell'antico diritto indiano. Catania, 1913. 8°.

P. Vinassa de Regny. — L'acqua nella Colonia Eritrea. (Estr. dalla Rivista mensile di Scienze natur. « Natura », vol. III). Pavia, 1912. 8°.

P. Vinassa de Regny. — Le paléozoïque des Alpes Carniques. (Extr. du « Compte Rendu du XI^{eme} Congrès Géologique International ») Stockholm, 1912. 8°.

Remiddi R. — Memorie storiche e teoriche sulla bonifica delle paludi Pontine. Roma, 1911. 4°.

Sacco F. — Geoidrologia dei pozzi profondi della valle Padana. (Estr. dal « Giornale di Geolog. pratica, an. X). Udine, 1912. 8°.

Sacco F. — La geotettonica dello Appennino Meridionale, (Estr. dal « Bull. della Soc. Geol. Italiana », vol. XXXI). Roma, 1912. 8°.

Schaller O. — Beilage zu « Beweis der Richtigkeit des gros sen Fermat'schen Satzes ». Grabow i. Meckl. s. d.

Telfingi Ipp. — Sugli aspetti fittizii della Luna e di Marte. (Estr. dalla « Rivista di astron. e scienze affini », an. VII). Torino, 1913. 8°.

Ugolini U. — Campanula elatines L. e C. elatinoides Moretti nelle Alpi Centrali. (Estr. dal « Bull. della Soc. bot. ital. », 1912). Firenze, 1912, fol.

Ugolini U. — Contributo alla florula arboricola della Lombardia e del Veneto. (Cenni preliminari ed elenco delle spe-

cie arboricole). (Estr. dai « Commentarii dell'Ateneo di Brescia », 1905). Brescia, 1906, 8°.

Ugolini U. — I fenomeni periodici delle piante bresciane. (Risveglio autunnale della vegetazione e relitti di stagione. Forme di stagione). (Estr. dai « Commentari dell'Ateneo di Brescia », 1903). Brescia, 1904. 8°.

Ugolini U. — La vegetazione di un lembo morenico in rapporto con la natura del suolo. (Estr. dal « Consorzio antifillosserico bresciano »). Brescia, 1912. 8°.

Ugolini U. — Nota botanico-geologica sui rapporti fra la vegetazione ed il suolo. (Estr. dai « Commentari dell'Ateneo di Brescia », 1912). Brescia, 1912. 8°.

Ugolini U. — Nota di specie e varietà nuove pel Veneto e segnatamente pel Padovano. (Estr. dal « Malpighia », an. XI). Genova, 1898. 8°.

Ugolini U. — Quinto elenco di piante nuove o rare del bresciano con osservazioni morfologico-sistematiche e biologiche su alcune specie. (Estr. dai « Commentarî dell'Ateneo di Brescia », 1901). Brescia, 1905, 8°.

Ugolini U. — Saggio di studî sulla vita iemale delle piante. (Estr. dai « Commentarî dell'Ateneo di Brescia », 1905). Brescia, 1906. 8°.

Ugolini U. — Secondo contributo alla florula arboricola della Lombardia e del Veneto. (Nuove elenco di ospiti e di arboricole). (Estr. dai « Commentarî dell'Ateneo di Brescia », 1907). Brescia, 1908. 8°.

Ugolini U. — Sesto elenco di piante nuove o rare pel bresciano con copiose note illustrative morfologico-sistematiche, fitogeografiche e biologiche. (Estr. dai « Commentarî dell'Ateneo di Brescia », 1907). Brescia, 1908. 8°.

Ugolini U. — Settimo elenco di piante nuove o rare pel bresciano. Parte I. Dalle ranunculacee alle ombrellifere p. p. (Estr. dai « Commentari dell'Ateneo di Brescia », 1909-1910). Brescia, 1910. 8°.

Volterra V. — Leçons sur les équations intégrales et les équations integro-différentielles. Paris, 1913. 8°.

Seduta del 4 maggio 1913.

Balch E. S. — The North Pole and Bradley Land. Philadelphia, 1913. 8°.

Conférence internationale de l'Heure (Bureau des Longitudes). Paris, 1912. 8°.

Darboux G. — Second mémoire sur la détermination des systèmes triples orthogonaux qui comprennent une famille de Cyclides de Dupin. Paris, 1909. 4°.

De Stefani C. — Di due trivellazioni ai bagni di Montecatini. (Estr. dal « Giornale di Geologia pratica ». Anno V, f. IV). Perugia, 1907. 8°.

De Stefani C. — Il mare e i terreni sedimentari secondo gli studi dell'ultimo cinquantennio. (Estr. dalla « Rivista geografica Italiana », an. XVIII). Firenze, 1911. 8°.

De Stefani C. — L'acqua potabile in Firenze. (Estr. dagli « Atti della Società Toscana d'Igiene », 1912). Firenze, 1912, 8°.

De Stefani C. — L'Ufficio geologico di Italia. A proposito del progetto di legge sulla Carta geologica. Siena, 1882, 8°.

De Stefani C. — La frana del Duomo di Pienza. (Estr. dal « Giornale di Geologia pratica », an. VII). Catania, 1909. 8°.

De Stefani C. — La Geologia della Toscana. Firenze, s. d. 8°.

De Stefani C. — La linea direttissima da Genova alla valle del Po. (Estr. dal « Giornale di Geologia Pratica », an. II, fasc. VI). Perugia, 1904. 8°.

De Stefani C. — Le cave di granito al Seccheto nell'isola d'Elba. Firenze, 1907. 8°.

De Stefani C. — Le condizioni economiche e sociali della Sardegna. (Estr. dalla « Nuova Antologia », S. IV, vol. LXII). Roma, 1896. 8°.

De Stefani C. — Lo stato presente degli studi geologici in Italia. (Estr. dalla « Rassegna Nazionale », an. VIII). Firenze, 1886. 8°.

De Stefani C. — Notizie geologiche sull'isola del Giglio. (Estr. da « L'isola del Giglio e la sua flora di G. Sommier »). Firenze, 1900. 8°.

De Stefani C. — Studi geologici per la galleria ferroviaria a traverso lo stretto di Messina. (Estr. dal « Giornale dei lavori pubblici e delle strade ferrate »), Roma, 1883. 8°.

De Stefani C. — Studio delle acque di Caprona. Relazione della Commissione. (Municipio di Pisa). Pisa, 1908, 8°.

De Stefani C. — Studio sulla stratigrafia degli schisti di Ripa e dei marmi del monte Costa, della Cappella e di Trambiserra nelle Alpi Apuane. (Estr. dal « Nuovo Cimento », S, 2ª, vol. V, VI). Pisa, 1872. 8°.

De Stefani C. — Su alcuni pozzi di petrolio nel Parmense, e sulle loro spese d'impianto e d'esercizio. (Estr. dal « Giornale di Geologia pratica », an. II). Perugia, 1904. 8°.

De Stefani C. — Sull'asse orografico della catena metallifera. (Estr. dal « Nuovo Cimento », Ser. 2ª, vol. X). Pisa, 1873. 8°.

De Stefani C. — Sulla possibilità geologica di un solido sbarramento per sopraelevare possibilmente il pelo di acqua del lago di Codelago. (Comune di Baceno-Ossola). Torino, s. d. 8°.

Gebhard H. — Population agricole, ses rapports avec les autres groupes professionels et sa composition sociale dans les Communes rurales de Finlande en 1901. (Subkomitén för den obesuttna befolkningen Statistisk undersökning af socialekonomiska Förhållanden i Finlands Landskommuner år 1901). Helsingfors, 1913, 8°.

Geitel H. — Die Bestätigung der atomlehre durch die Radioaktivität. Braunschweig, 1913. 8°.

Hayata B. — Icones plantarum Formosanarum nec non et contributiones ad floram Formosanam. Fasc. II. Taihoku, 1912. 8°.

Knoche W. — Determinación de contenido de emanación en el agua del mar. Santiago de Chile, 1911. 8°.

Knoche W. — Determinaciòn del contenido de emanación en el agua del mar y della actividad inducida del aire entre la costa Chilena y la *Isla de Pascua*. II. Determinaciones de la dispersion eléctrica, etc. (Estr. dalla « Revista de la Sociedad Chilena de Historia y Geografia, n. 8). Santiago de Chile, 1912. 8°.

Lebon Er. — Notice sur Henri Poincaré. (Extr. des « Leçons sur les hypothèses cosmogoniques, 1913). Paris, 1913. 8°.

Loria G. — Eccentricità e misteri dei numeri. (Estr. dagli « Atti del III. Congresso della « Mathesis »). Roma, 1913. 8°.

Loria G. — G. L. Lagrange nella vita e nelle opere. (Estr. dagli « Annali di Matematica », t. XX, s. III). Milano, 1913. 8°.

Loria G. — Intorno ai metodi usati dagli antichi Greci per estrarre le radici quadrate (« International Congress of Mathematicians », Cambridge, 1912). s. l. nec d. 8°.

Negri G. — Relazioni razionali pel calcolo della distanza epicentrale: velocità medie apparenti ed assolute apparenti, dei primi tremiti preliminari. (Estr. de los « Anales de la Sociedad Cientif. Argentina », t. LXXV). Buenos Aires, 1913. 8°.

Pacinotti Ant. — Descrizione di una macchinetta elettro-magnetica. (Riprodotto dal « Nuovo Cimento », fascicolo di giugno 1864). Bergamo, 1912. 8°.

Pascal E. — Sopra una classe di equazioni differenziali di grado *n* e di

ordine n-1 da considerarsi come estensioni delle equazioni di Riccati. (Estr. dagli « Annali di Matematica pura ed applicata »). Milano, s. d. 4°.

Réception des signaux radiotélégraphiques transmis par la Tour Eiffel. (Bureau des Longitudes). Paris, 1913. 8°.

Reprints ef Papers from the science. Laboratories of the University of Sydney, 1908-09 to 1910-11, A. B. Sydney, 1912. 8°.

Roccati A. — I ghiacciai del gruppo Clapier - Maledia - Gelas. (Alpi Marittime). (Estr. dalla « Rivista del Club Alpino Italiano », vol. XXXI). Torino, 1912. 8°.

Roccati A. — I nostri medaglioni (« Il Valentino, Riv. tecnica », an. II). Torino, 1912. 8°.

Roccati A. — Ricerche lito-mineralogiche sopra alcuni pozzi profondi della pianura Padana. I. Pozzo di Alessandria. (Estr. dagli « Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino », vol. XLVII). Torino, 1912. 8°.

Roccati A. — Ricerche lito-mineralogiche sopra alcuni pozzi profondi della pianura Padana. II. Pozzi di Surrava, Galliera, Massa Lombarda e Lodi. (Estr. dagli « Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino », vol. XLVII). Torino, 1912. 8°.

Roccati A. — Tremolite e talco lamellare nel calcare del Vallone dei Subiaschi. (Valle Pellice). (Estr. dalla « Riv. di Mineral. e Cristallografia italiana », vol. XLII). Padova, 1913. 8°.

Saderra Maso M. — The Eruption of taal Volcano January 30, 1911. Manila, 1911. 4°.

Salvadori F. — Le frane nell'Appennino Emiliano nei riguardi delle leggi esistenti. Necessità di una legge di piccola idraulica montana. Prato, 1911. 8°.

Studio delle acque profonde della Valle del Serchio presso Ripafratta da derivarsi con pozzi nel territorio di Filettole per alimento di nuovi acquedotti per le città di Livorno e di Pisa. Relazione della Commissione. (Municipio di Pisa). Pisa, 1911. 8°.

Tischler G. — Ueber die Entwicklung der Samenanlagen in parthenokarpen Angiospermen-Früchten. (Estr. dagli « Annali di Botanica », vol. XI). Roma, s. d. 8°.

Pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei. Tomo I-XXIII
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª TRANSUNTI.
2ª MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — TRANSUNTI. Vol. I-VIII (1876-84).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — RENDICONTI. Vol I-VII. (1884-91).
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X

Serie 5ª — RENDICONTI *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XXI. (1892-1913). 1° Sem. Fasc. 11.
RENDICONTI *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XXI. (1892-1912). Fasc. 7°-10°.
MEMORIE *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IX. Fasc. 10°.
MEMORIE *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia è di L. **10**; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

ERMANNO LOESCHER & C.° — *Roma, Torino e Firenze.*
ULRICO HOEPLI. — *Milano, Pisa e Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 31 maggio 1913.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

PERSONALE ACCADEMICO

(*) Questa Nota sarà pubblicata in uno dei prossimi fascicoli.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.

Pubblicazione bimensile. *Roma 15 giugno 1913.* N. 12.

ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 15 giugno 1913.

Volume XXII.° — Fascicolo 12°
e Indice del volume.

1° Semestre.

ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

ESTRATTO DAL REGOLAMENTO INTERNO

PER LE PUBBLICAZIONI ACCADEMICHE

Col 1892 si è iniziata la *Serie quinta* delle pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei. Inoltre i *Rendiconti* della nuova serie formano una pubblicazione distinta per ciascuna delle due Classi. Per i *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali valgono le norme seguenti:

1. I *Rendiconti* della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali si pubblicano regolarmente due volte al mese; essi contengono le Note ed i titoli delle Memorie presentate da Soci e estranei, nelle due sedute mensili dell'Accademia, nonchè il bollettino bibliografico.

Dodici fascicoli compongono un volume; due volumi formano un'annata.

2. Le Note presentate da Soci o Corrispondenti non possono oltrepassare le 12 pagine di stampa. Le Note di estranei presentate da Soci, che ne assumono la responsabilità sono portate a 6 pagine.

3. L'Accademia dà per queste comunicazioni 75 estratti gratis ai Soci e Corrispondenti, e 50 agli estranei; qualora l'autore ne desideri un numero maggiore, il sovrappiù della spesa è posta a suo carico.

4. I *Rendiconti* non riproducono le discussioni verbali che si fanno nel seno dell'Accademia; tuttavia se i Soci, che vi hanno preso parte, desiderano ne sia fatta menzione, essi sono tenuti a consegnare al Segretario, seduta stante, una Nota per iscritto.

II.

1. Le Note che oltrepassino i limiti indicati al paragrafo precedente, e le Memorie propriamente dette, sono senz'altro inserite ne Volumi accademici se provengono da Soci o da Corrispondenti. Per le Memorie presentate da estranei, la Presidenza nomina una Commissione la quale esamina il lavoro e ne riferisce in una prossima tornata della Classe.

2. La relazione conclude con una delle seguenti risoluzioni. - *a*) Con una proposta di stampa della Memoria negli Atti dell'Accademia o in sunto o in esteso, senza pregiudizio dell'art. 26 dello Statuto. - *b*) Col desiderio di far conoscere taluni fatti o ragionamenti contenuti nella Memoria. - *c*) Con un ringraziamento all'autore. - *d*) Colla semplice proposta dell'invio della Memoria agli Archiv dell'Accademia.

3. Nei primi tre casi, previsti dall'art. precedente, la relazione è letta in seduta pubblica, nell'ultimo in seduta segreta.

4. A chi presenti una Memoria per esame è data ricevuta con lettera, nella quale si avverte che i manoscritti non vengono restituiti agl autori, fuorchè nel caso contemplato dall'art. 26 dello Statuto.

5. L'Accademia dà gratis 75 estratti agli autori di Memorie, se Soci o Corrispondenti; 50 se estranei. La spesa di un numero di copie in più che fosse richiesto, è messo a carico degli autori.

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 15 giugno 1913.

F. D' Ovidio Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Fisica solare. — *Relazioni tra i diversi fenomeni dell'attività solare.* Nota del Socio A. Riccò.

Durante i tre ultimi cicli dell'attività solare, cioè durante 30 anni e più di osservazioni quotidiane solari, dirette e spettroscopiche, eseguite prima all' Osservatorio di Palermo, poi in quello di Catania, da me o sotto la mia direzione, alle quali si sono aggiunte dal 1907 in poi le osservazioni fatte collo spettroeliografo, ho pensato spesso alle relazioni esistenti tra i diversi fenomeni solari; e recentemente essendosi scoperti mediante il predetto strumento, che fornisce fotografie assolutamente monocromatiche, altri fatti interessantissimi, mi sono provato (¹) a stabilire i loro rapporti coi fenomeni solari prima noti, ed ora ho cercato di precisare le relazioni esistenti fra tutti i fenomeni dell'attività solare conosciuti finora.

Ho fatto questo compulsando le prime ed importantissime osservazioni e gli studî degli autori italiani, come Secchi, Respighi, Tacchini, Lorenzoni, Mascari, ecc., e poi lavori ed osservazioni di molti autori esteri, eseguiti generalmente con mezzi più potenti e più moderni dei nostri. Così colla mia non breve esperienza personale e collo studio di quanto hanno fatto gli altri mi sono proposto di mettere in luce l'accordo dei risultati e di eliminare le eventuali apparenti contradizioni, affinchè riescano evidenti e siano assodati almeno i rapporti tra i fatti conosciuti; cosa tanto più necessaria, in quanto

(¹) Comptes Rendus, tom. 155, pag. 496, 2 settembre 1912.

che vi sono pur troppo ancora molti altri fatti nella fisica solare che per noi restano ancora quali segreti impenetrabili.

Macchie e facole. — È ammessa da tutti l'intima relazione tra questi due fenomeni solari: le facole spesso contornano ed accompagnano le macchie, sono più intense, estese e frequenti nelle zone delle macchie, ove, come risulta dalle loro posizioni osservate visualmente ogni giorno presso gli orli solari, ed anche come più evidentemente si ottiene colla fotografia, formano due zone quasi continue, quantunque nella osservazione visuale non si possano vedere bene fino alla parte centrale del disco solare. Le zone di massima frequenza delle facole coincidono con quelle delle macchie e si spostano come esse nel ciclo undecennale, come ha dimostrato Mascari con le osservazioni fatte a Roma (C. R.) dal 1879 al 1900 [1]. Alcune facole si osservano fino nelle regioni polari, anche nelle epoche di minimo, quando mancano nelle regioni delle macchie, ma le facole polari sono sempre rare, piccole, deboli, e forse hanno una origine diversa dalle altre.

Macchie e protuberanze. — Respighi [2] con estesi ed appositi studî ha dimostrato che ordinariamente sulle macchie la cromosfera è depressa, e che le protuberanze non si sviluppano sulle macchie propriamente, ma attorno ad esse: ciò è confermato da Young [3] ed è d'accordo con quanto ha dimostrato recentemente Mrs. M. A. Evershed con una serie di belle fotografie spettroeliografiche fatte all'Osservatorio di Kodai-Kánal (India): cioè, che presso certe macchie attive si formano protuberanze *divergenti* tutto attorno ad esse macchie [4].

Si deve poi assolutamente distinguere le protuberanze metalliche, eruttive dalle idrogeniche, quiescenti. Le prime appariscono spesso nel periodo di formazione ed in generale di attività singolare delle macchie: hanno sede nelle zone delle macchie, ed evidentemente hanno intima relazione fisica con esse. Invece le protuberanze idrogeniche appariscono a tutte le latitudini, anche sui poli solari; hanno sedi e zone di maggiore frequenza diverse da quelle delle macchie, poichè generalmente oltre al massimo di frequenza principale e più persistente nelle due zone delle macchie, ne hanno un altro a latitudini più alte in entrambi gli emisferi: e ciò specialmente nelle epoche di maggiore attività. Durante il ciclo undecennale le zone di massimo delle protuberanze si spostano, come io ho dimostrato [5], con legge diversa da quella che seguono le macchie. Evidentemente, le protuberanze idrogeniche non hanno relazione intima colle macchie: solamente partecipano come esse al ciclo generale undecennale dell'attività solare.

[1] Memorie della Società degli Spettroscopisti italiani, vol. XXXIII, pag. 45.
[2] Reale Acc. dei Lincei, serie 3ª, vol. I. Seduta del 3 giugno 1877.
[3] The Sun, 1ª ediz., pag. 201.
[4] Monthly, *Notices*, vol. LXXIII, april 1913, pag. 422.
[5] Comptes Rendus, 3 agosto 1891. Tom. CXIII, pag. 255.

Respighi [1] giustamente faceva notare che il fenomeno delle protuberanze è più esteso sulla superficie del sole e più grandioso e quindi più importante di quello delle macchie e delle facole; inoltre essendo di carattere decisamente eruttivo, si presta meglio allo studio della fisica del sole, che non il fenomeno delle facole e delle macchie, il cui meccanismo è ignoto. Ciò è vero anche attualmente.

Macchie e flocculi lucidi. — I flocculi lucidi (che si ottengono collo spettroeliografo, fotografando il sole colla luce semplice delle righe H o K del calcio o colla riga H_α (C) dell'idrogeno), circondano ed accompagnano le macchie, come fanno le facole, e generalmente sono contenuti nella zona delle macchie; radi e piccoli appaiono oltre le dette zone: ciò è evidente nelle belle fotografie spettroeliografiche dell'Osservatorio di Meudon, nelle nostre dell'Osservatorio di Catania, ed in quante altre ho potuto esaminare. Talora flocculi lucidissimi appaiono anche sul nucleo delle macchie. Vi è dunque una intima relazione fra questi due fenomeni solari.

Macchie e flocculi o filamenti oscuri. — I flocculi oscuri (detti anche filamenti ed allineamenti, secondo Deslandres) si ottengono collo spettroeliografo, valendosi della luce della parte centrale, oscura delle righe H o K, oppure anche della riga H_α. Hanno generalmente sul sole sedi affatto differenti da quelle delle macchie: infatti i flocculi o filamenti oscuri si sviluppano a tutte le latitudini eliografiche, e non mostrano relazione di posizione colle macchie; anche Royds dice che i flocculi oscuri comunemente non sono associati colle macchie solari [2]; inoltre secondo Deslandres nelle macchie vi è moto discendente, mentre nei filamenti oscuri vi è moto ascendente. Però i filamenti partecipano essi pure al ciclo undecennale corrispondentemente alle macchie solari. E. Hale [3] ha osservato che alcuni flocculi oscuri, lunghi (*dark long flocculi*) talora vengono come assorbiti dalle macchie e pare vi penetrino entro al nucleo. Certamente questi flocculi oscuri sono dovuti alle protuberanze eruttive che accompagnano le macchie attive.

Macchie e corona solare. — Finora l'osservazione della corona non è possibile che durante le ecclissi totali di sole; pure Young [4] aveva già notato che nelle epoche di minimo di macchie la corona era sviluppata soltanto nelle regioni equatoriali, e che era pressochè circolare e più estesa sulle regioni delle macchie nelle epoche di massima attività solare. Ciò è stato poi confermato sempre più al crescere delle osservazioni di ecclissi e delle fotografie ottenute della corona. Hansky [5] avendo raccolto molti disegni e fotografie della corona, fatti nelle diverse ecclissi, riuscì a far ve-

(1) Reale Acc. dei Lincei, serie 4ª, vol. I. Seduta del 15 giugno 1884.

(2) Monthly, *Notices of the Royal Astronomical Society,* vol. LXXI, 725.

(3) Astroph. Journal, vol. XXVIII, pag. 109.

(4) The Sun, pag. 256.

(5) Bull. d. Acc. d. Sciences de St. Petersbourg, 5e sér., tom. VI, pag. 270.

dere chiaramente che la corona solare varia di forma e sviluppo secondo la fase della attività solare in cui fu osservata. All'epoca del minimo, quando la formazione delle macchie è ridotta in una stretta zona equatoriale, la corona è semplicemente formata (oltre che dalle *aigrettes* polari, molto sviluppate), da due ali o pennacchi equatoriali. Nelle epoche di massima attività, in cui le macchie si formano a tutte le latitudini, entro le così dette *zone reali* e gli altri fenomeni si estendono maggiormente su tutta la sfera solare, la corona ha forma *stellare*, poichè i pennacchi si sviluppano a tutte le latitudini: e invece non si distinguono le *aigrettes* polari. Nelle epoche intermedie fra i massimi ed i minimi dell'attività solare la corona ha struttura intermedia alle due predette e le *aigrettes* polari sono poco sviluppate.

Facole e protuberanze. — Il compianto ing. A. Mascari, quando era addetto all'Osservatorio di Catania, ha fatto nel 1902 appositi studî [1] per vedere se queste due categorie di fenomeni abbiano o no intima relazione tra loro: e la conclusione è stata che non ne hanno.

Infatti essi occupano sedi diverse sul sole: le zone della massima frequenza delle facole (prescindendo dalla maggiore o minore estensione) hanno sede stabile entro le *zone reali* durante tutto il ciclo undecennale; invece le protuberanze hanno massimi secondarî oltre le zone delle macchie e delle facole. Inoltre talora si osservano grandi protuberanze nelle regioni polari del sole: se vi corrispondessero delle facole importanti, si dovrebbero vedere facilmente per essere vicine all'orlo, cioè nella condizione migliore per la loro visibilità: mentre ciò non ha mai luogo, perchè le facole delle regioni polari sono sempre piccole e deboli.

Nelle epoche di minimo, quando le facole mancano per lunghi periodi di tempo, nulla di meno si hanno spesso alcune protuberanze quotidiane. Di più le zone della massima frequenza delle protuberanze si spostano largamente secondo una legge, come si è detto, differente da quella di Spörer per le macchie.

Raramente le facole coincidono precisamente con le protuberanze, ed a grandi ed estese e persistenti protuberanze il Mascari non ha trovato coincidere delle facole. Sembra anzi che vi sia una specie di opposizione nelle sedi dei due fenomeni sul sole, come ha notato anche Fényi [2]. Del resto, tale mancanza di relazione di posizione tra facole e protuberanze è evidentissima nelle *Carte eliografiche* di Wolfer; nelle quali si vede pure che talvolta vi sono delle zone polari di facole piccole, ma che però non sono mai accompagnate da protuberanze. Wolfer poi dice che vi sono nel sole grandi ammassi di facole senza protuberanze, e grandi ammassi di protuberanze senza facole; che le facole sono più costanti e più lungamente persistenti che le protube-

[1] Memorie, ecc., vol. XXXI, pag. 223.
[2] Astr. Nach., vol. 140, pag. 300.

ranze; e conclude che non vi è intima relazione tra facole e protuberanze, e tanto meno poi identità dei due fenomeni (1).

Le facole sono costituite da ramificazioni luminose, estese in ogni direzione, invece le protuberanze per lo più sono disposte in file sviluppate secondo una certa direzione, come io ho dimostrato (2).

Hale (3) negava che le facole sieno le protuberanze viste sul disco. Già Respighi nel 1875 (4) escludeva pure che facole e protuberanze siano la stessa cosa, e diceva che le protuberanze ordinariamente sorgono, non sulle facole, ma sul loro contorno.

Secchi (quantunque dicesse che generalmente facole e protuberanze vanno assieme) ammetteva che spesso si hanno facole senza protuberanze, e protuberanze senza facole (5); e concludeva che per allora (1876) bisognava contentarsi di un accordo generale; il che vuol dire che non aveva potuto dimostrare completamente l'asserita coincidenza dei due fenomeni.

Facole e flocculi lucidi. — Vi è una perfetta coincidenza di posizione, in quanto che tanto le facole più importanti, che i flocculi lucidi più grandi, appariscono esattamente limitati nelle zone delle macchie; e le facole ed i flocculi lucidi minori appariscono a tutte le latitudini; ed in generale alle facole più lucide e più grandi corrispondono flocculi più lucidi e più grandi.

Deslandres avrebbe rilevato che i flocculi lucidi sono in accordo generale colle facole per la forma, ma non coincidono e sono più estesi delle facole. Ciò è ben possibile poichè le facole si vedono tanto più sviluppate e distinte quanto più i mezzi strumentali, l'oscurità dell'ambiente, la purezza del cielo sono favorevoli alla osservazione del fenomeno. E infatti, nelle eliofotografie, come è noto, le facole si vedono più sviluppate verso il centro del disco solare, che non nella osservazione diretta visuale: ed è lecito pensare che nelle fotografie spettroeliografiche la visibilità e l'apparente estensione delle facole risulti maggiore, perchè collo spettroeliografo viene di molto ridotto l'effetto dannoso alla visibilità degli oggetti solari, causato dalla gran luce della fotosfera, dalla luce diffusa negli strumenti e da quella diffusa dalla nostra atmosfera: le quali luci vengono divise, attenuate dalla forte dispersione dello spettroeliografo: la quale dispersione invece non divide non diminuisce la luce semplice della riga lucida, H o K, con cui si fa la fotografia spettroeliografica delle facole. Cosicchè la differenza notata da Deslandres molto probabilmente dipende soltanto dal diverso modo di osservazione.

(1) Publicationen der Sternwante des Eid. Polytechnicum zu Zürich, vol. III, pag. XI.
(2) Comptes Rendus, Tom. 155, p. 496.
(3) Knowledge, genn. 1894.
(4) R. Acc. dei Lincei, Sessione V, aprile 1876, pag. 7, e vol. I, 15 giugno 1884.
(5) Le Soleil, parte 2a, pag. 180.

Deslandres, poi, colle interessantissime fotografie fatte col suo *spettrografo della velocità* fa vedere che l'inversione delle righe H e K ha luogo tanto al di qua che al di là dell'orlo solare: cioè tanto sui flocculi lucidi, come sulla cromosfera, e ne conclude che come le righe lucide H e K dànno fuori dell'orlo l'immagine della cromosfera e delle protuberanze, così anche sul disco dànno nei flocculi lucidi l'immagine della cromosfera e delle protuberanze, come se la fotosfera fosse tolta. Abbiamo dunque una incertezza grave nella interpretazione delle immagini lucide sul disco solare date dallo spettroeliografo: sono facole come direbbe il loro aspetto, o sono protuberanze, come ritiene Deslandres? Noteremo che Deslandres stesso ne riconobbe già l'analogia colle facole, poichè le chiamò *flammes faculaires* o *regions faculaires*, ritenendo che fossero fiamme che si elevano al di sopra delle facole, e che costituirebbero la cromosfera e le protuberanze. Ma abbiamo già visto che le facole non coincidono affatto colle protuberanze, e vedremo poi che queste non coincidono coi flocculi lucidi, ma bensì coi flocculi o filamenti oscuri, i quali hanno tutt'altra forma e posizione che non i lucidi.

Anche Hale ammise la relazione dei flocculi colle facole, poichè da prima chiamò il loro insieme *réseau faculaire*, e poi dopo, per il loro aspetto, diede ad essi il nome di flocculi, che non implica alcuna relazione cogli altri fenomeni solari, ma non l'esclude.

E in fine noteremo che l'osservazione importante di Deslandres che tanto sul disco che oltre l'orlo si ha l'inversione delle righe H e K, a rigore dimostra soltanto che i vapori incandescenti del calcio invadono non solo i flocculi lucidi (ossia le facole), ma ancora la cromosfera e le protuberanze; come del resto è noto e riconosciuto da tutti; ma non prova necessariamente che le facole ed i flocculi lucidi osservati sul disco solare siano la stessa cosa come le protuberanze osservate all'orlo, quando queste per la rotazione solare vengono a trovarsi sul disco. Anche Fényi nega questo [1] e dice (d'accordo con altri) che le facole e le protuberanze contengono in comune bensì il calcio ed altre sostanze, ma le prime sono discendenti e le seconde ascendenti, e perciò sono due fenomeni diversi.

Facole e flocculi oscuri o filamenti. — Non coincidono affatto. Deslandres ha dimostrato che i filamenti per lo più contornano le regioni delle facole; ed inoltre che nelle facole vi è moto discendente, mentre nei filamenti vi è moto ascendente; quindi non si ha relazione intima fra i due fenomeni solari.

Flocculi oscuri, poi, anche importanti, si osservano a tutte le latitudini, mentre i flocculi lucidi e le facole importanti sono limitati nelle zone delle macchie.

[1] Astr. Nach., vol. 140, pag. 300.

Protuberanze e flocculi lucidi. — Talora, specialmente nelle zone delle macchie, i flocculi lucidi si protendono oltre l'orlo solare in coincidenza a protuberanze lucidissime, eruttive, ma non mai in coincidenza a protuberanze idrogeniche, come ha detto pure Hale (¹).

Le protuberanze idrogeniche si sviluppano anche oltre le zone delle macchie e dei grandi flocculi lucidi e raramente coincidono con questi; nelle tavole del vol. IV di Meudon si osserva una decina di protuberanze, riuscite in fotografia insieme ai flocculi; ora di queste nessuna coincide con flocculi lucidi: una sola protuberanza sta accanto ad un gruppo di flocculi lucidi (tav. 30, casella I), al limite della zona delle macchie. Inoltre, secondo Deslandres, nei flocculi lucidi vi è moto discendente, mentre nelle protuberanze vi è moto ascendente. Non vi è dunque relazione generale di posizione, nè altra intima fra questi due fenomeni solari.

Protuberanze e flocculi o filamenti oscuri. — Ho dimostrato (²) che queste due categorie di fenomeni solari generalmente coincidono tra loro nella forma per lo più allungata e per la posizione: le discordanze che s'incontrano sono spiegabili, considerando che le protuberanze, viste all'orlo, sono immagini di emissione, mentre i flocculi oscuri sono immagini di assorbimento: e mentre questo, secondo gli studî di Evershed, Royds, St John, ecc., si esercita dalle masse gassose soltanto a poca altezza, minore di 1′ sulla fotosfera, l'emissione di luce delle protuberanze sull'orlo le fa vedere fino a molti minuti d'altezza. Inoltre si deve aver presente che per l'obliquità dell'equatore solare rispetto alla eclittica, per la difficoltà di riconoscere se una protuberanza è veramente sull'orlo, o se è al di qua od al di là, per la inclinazione che spesso hanno le protuberanze rispetto al raggio della sfera solare, non è sempre possibile la esatta determinazione della loro posizione ed il confronto con quella dei filamenti. Evershed (³) e Royds (⁴) considerano addirittura i flocculi oscuri come immagini delle protuberanze proiettate sul disco solare; anzi Evershed si serve di quelli per determinare la velocità di rotazione di queste.

È stato notato da Evershed (⁵) e da Deslandres (⁶) che non sempre alle protuberanze corrispondono filamenti oscuri e reciprocamente; e che spesso poi non vi è proporzione fra le grandezze rispettive dei due fenomeni. (Le file di protuberanze generalmente sono più larghe dei filamenti ed allineamenti). Ciò può spiegarsi sapendo che è possibile che le condizioni fisiche e chimiche di una grande protuberanza o di una sua parte sieno tali che non possa

(¹) Astron. and Astroph., vol. III, pag. 116.
(²) Comptes Rendus, tom. 155, pag. 496, 2 sett. 1912.
(³) Astroph. Journal, vol. XXXIII, pag. 1.
(⁴) Monthly, *Notices*, vol. LXXI, pag. 723.
(⁵) Monthly, *Notices*, vol. XXX, pag. 9.
(⁶) Comptes Rendus, tom. 155, pag. 535.

esercitare sensibile assorbimento sulla luce della fotosfera e produrre un fiocculo oscuro. D'altra parte si sa pure che, la parte delle protuberanze capace di esercitare assorbimento sulla luce della fotosfera, come si disse, è poco alta; quindi può bastare una bassa protuberanza, una elevazione della cromosfera di pochi secondi, per produrre un sensibile assorbimento.

Secondo Royds [1] la distribuzione dei flocculi oscuri sul disco solare è simile a quella delle protuberanze, e Deslandres ha ottenuto spesso delle zone di filamenti oscuri nelle regioni polari del sole che coincidono con zone secondarie di massima frequenza delle protuberanze: Fényi ha descritto un bell'esempio di corona di protuberanze attorno al polo sud del sole [2]. Ed anche Secchi ha osservato parecchie di tali corone polari di protuberanze [3]. Le protuberanze essendo fenomeni eruttivi hanno naturalmente e prevalentemente moto ascendente: Deslandres ha trovato nei flocculi oscuri pure moto ascendente.

Vi è dunque intima relazione fra le protuberanze ed i fiocculi o filamenti oscuri, come immagini le une e tracce od ombre gli altri dello stesso oggetto o fenomeno solare.

Protuberanze e corona. — Il dott. W. Lockyer [4] ha dimostrato che nelle epoche di minima frequenza delle protuberanze si ha il tipo *equatoriale* dei pennacchi coronali; nelle epoche del massimo si ha il tipo di corona *a stella* (od *irregolare* come egli lo chiama); nelle epoche intermedie si ha il tipo di corona intermedio o *quadrato*. Corrispondentemente nelle epoche di minimo si ha una sola zona di frequenza delle protuberanze; nelle epoche di massima si hanno due o più zone di frequenza delle protuberanze in ciascuno emisfero. Ciò è d'accordo con quanto ha trovato Hansky per la relazione esistente tra la corona e le macchie solari; ma nelle protuberanze la cosa è più notevole ed evidente, poichè le protuberanze si estendono su tutta la sfera solare nell'epoca di massima attività, come fanno i pennacchi della corona.

Il dott. Lockyer ritiene inoltre, d'accordo con altri studiosi del sole, che i getti coronali abbiano origine dalle regioni solari turbate per la formazione delle protuberanze; infatti, parecchie volte nelle ecclissi di sole è stato notato che i pennacchi coronali sembrano avvolgere le protuberanze, cosicchè esisterebbe tra loro uno stretto nesso. In conclusione vi è una relazione ancòra più intima ed evidente fra la corona e le protuberanze, che fra la corona e le macchie solari. Anche Secchi [5], ha accennato fin dal 1875 che la corona ha maggior relazione colle protuberanze che con le macchie solari.

[1] Monthly, *Notices*, vol. LXXII, pag. 73.
[2] Memorie della Soc. degli Spettr. italiani, vol. XXXVII, pag. 107,
[3] Monthly, *Notices*, vol. LXIII, n. 8.
[4] Monthly, *Notices*, vol. 63, n. 8.
[5] Le Soleil, 1e part., pag. 363.

Riassumendo, i rapporti fra i diversi fenomeni della attività solare sono i seguenti:

Le macchie, le grandi facole, le protuberanze eruttive ed i flocculi lucidi e quelli oscuri corrispondenti ad esse protuberanze eruttive, hanno tutti sede peculiare nelle zone delle macchie e sono intimamente connessi tra loro per posizione e per origine.

Le protuberanze idrogeniche ed i filamenti oscuri si sviluppano a qualunque latitudine, sono intimamente connessi tra loro come immagini, le une di emissione gli altri di assorbimento, degli stessi oggetti solari; non hanno relazione intima, nè colle macchie, nè colle facole.

La corona solare ha relazione colle macchie e più ancora colle protuberanze, in corrispondenza alle quali si sviluppano i pennacchi in cui essa si espande.

Tutti però gli indicati fenomeni del sole seguono il ciclo undecennale della attività solare, presentando fasi corrispondenti di sviluppo.

Pertanto i detti fenomeni hanno tutti tra loro una relazione generale di attività simultanea.

Chimica. — *Paranitroaniline ortoalogenate e loro derivati.* Nota del Socio G. Körner e del dott. Contardi.

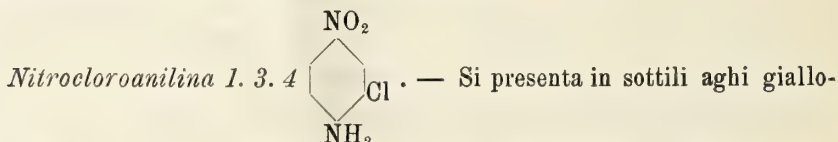
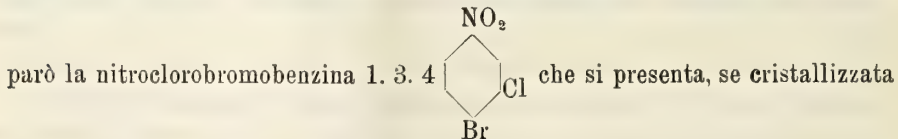
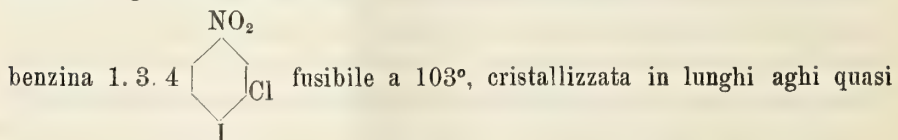
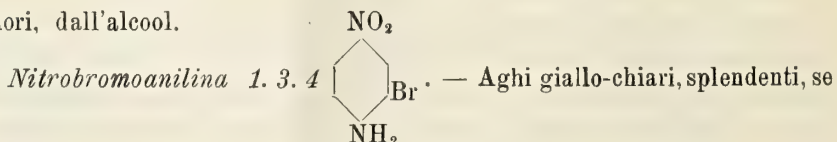
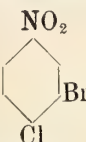
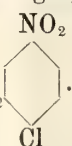
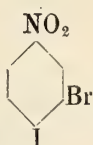
Continuando il lavoro di revisione e di completamento delle serie dei derivati nitroalogenati del benzolo, facciamo oggetto della presente Nota lo studio delle paranitroaniline ortoalogenate e di alcuni loro derivati.

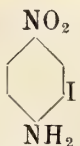
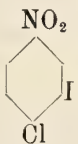
Se si scioglie o si sospende la paranitroanilina in acido cloridrico e si introduce il cloro o il bromo si ottengono a seconda della quantità di alogeno fatto entrare in reazione, miscele in proporzioni variabili di aniline mono- e bi-alogenate in posto orto: le condizioni fisiche nelle quali si eseguisce l'introduzione dell'alogeno possono però far mutare moltissimo i rapporti secondo i quali si producono le due aniline mono- e bialogenate stesse.

Così, se si tratta la paranitroanilina in soluzione cloridrica bollente con cloro gassoso nelle proporzioni di una molecola per molecola di anilina, si ottiene quasi esclusivamente ortocloroparanitroanilina. In quantità minore si ha invece il prodotto monoalogenato seguendo il brevetto Casella e C^{i} D. R. P. 109189, nel quale la clorurazione si eseguisce a temperatura inferiore a 0°. Operando a temperatura ordinaria e lentamente introducendo l'alogeno nella soluzione cloridrica dell'anilina si ottiene subito il bicloroderivato insieme con chinone. Tutti questi metodi di clorurazione però, ai quali si deve aggiungere anche quello proposto dal Nölting con ipoclorito di calcio, non possono condurre ad un prodotto monoalogenato puro, scevro del corrispondente bi- se non dopo lungo lavoro di purificazione. Se poi con analoghi processi si

bromura la paranitroanilina la quantità di monobromoparanitroanilina che si ottiene per questa via è sempre assai piccola. Se si riscalda la nitrobiiodo-o-bibromo-o-bicloro-benzina 1. 3. 4 (NO_2 in 1) con ammoniaca alcoolica in tubo chiuso a 190° si ottiene quantitativamente le corrispondenti nitroaniline monoalogenate in posto orto. Questo è il metodo più adatto per preparare allo stato di chimica purezza alcuni di questi prodotti per es. la monobromoparanitroanilina.

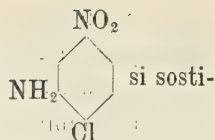
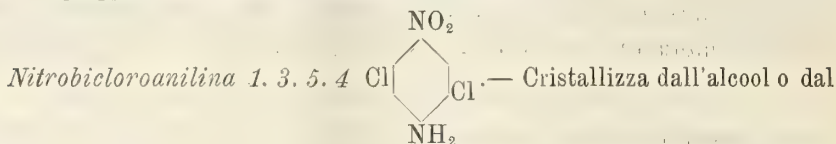
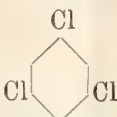
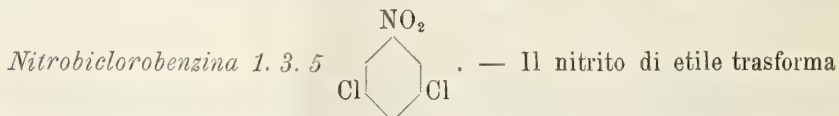
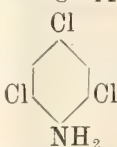
La preparazione dei corrispondenti composti iodurati si eseguisce abbastanza bene e con buon rendimento facendo agire sulla paranitroanilina in soluzione acetica il cloruro di iodio. Si ottiene così una miscela di mono e biiodoparanitroanilina; però abbastanza facilmente esse si possono separare data la forte differenza di solubilità delle due sostanze nell'alcool.

Siccome da queste nitroaniline monoalogenate si passa facilmente alle bialogenate per azione di nuovo alogeno, così è possibile, scegliendo opportunamente il prodotto di partenza monoalogenato, per azione di una nuova molecola di alogeno differente da quello presente nel nucleo giungere a tutte le paranitroaniline miste teoricamente possibili.

Nitrocloroanilina 1. 3. 4 (anello benzenico: NO_2 in alto, Cl a destra, NH_2 in basso). — Si presenta in sottili aghi giallo-chiari, se cristallizzata dall'acqua bollente, fusibili a 104°,5. L'anidride acetica la trasforma facilmente nel derivato acetilico che assai bene cristallizza dall'alcool in lunghi aghi piatti o prismi leggermente paglierini fusibili a a 139°. L'anilina si lascia facilmente trasformare nei sali del diazocomposto, specialmente se si sospende in acido solforico o nitrico diluiti e si satura con acido nitroso. Così passando per il perbromuro del diazocomposto si preparò la nitroclorobromobenzina 1. 3. 4 (anello benzenico: NO_2 in alto, Cl a destra, Br in basso) che si presenta, se cristallizzata da cloroformio, in aghi o prismi bianchi fusibili a 62°. Analogamente sostituendo il gruppo amidico con un atomo di iodio si ottenne la nitrocloroiodobenzina 1. 3. 4 (anello benzenico: NO_2 in alto, Cl a destra, I in basso) fusibile a 103°, cristallizzata in lunghi aghi quasi incolori, dall'alcool.

Nitrobromoanilina 1. 3. 4 (anello benzenico: NO_2 in alto, Br a destra, NH_2 in basso). — Aghi giallo-chiari, splendenti, se cristallizzati dall'acqua, fusibili a 104°.5. L'anidride acetica trasforma l'ani-

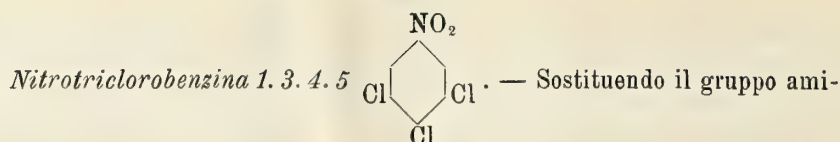
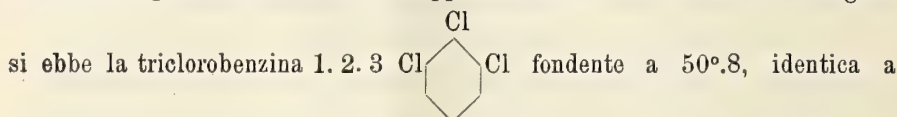
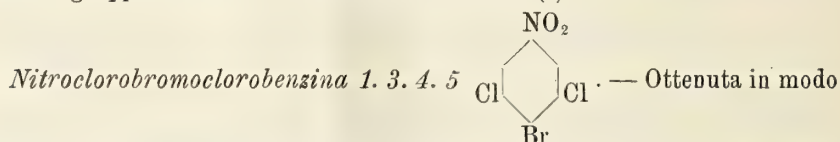
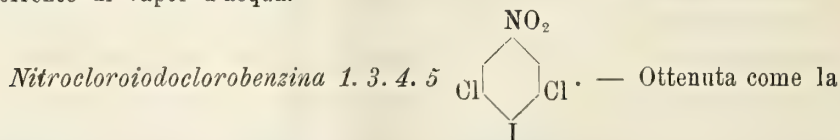
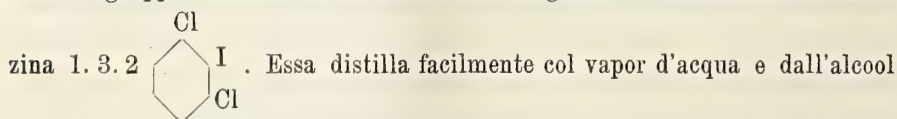
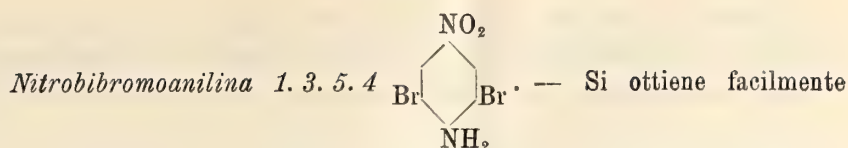
lina in monoacetil- e biacetil-derivato: il monoacetilderivato cristallizza in prismi piatti simili nell'aspetto a quelli del derivato clorurato; essi fondono a 114°; il biacetilderivato si presenta in grossi prismi tozzi, fusibili a 132°; molto più solubili nell'alcool del precedente. Dal monoacetil- si passa al biacetilderivato trattandolo con anidride acetica e tracce di ossicloruro di fosforo. La nitrobromoanilina 1. 3. 4 si lascia, come la corrispondente cloro, facilmente diazotare: sostituendo in essa il gruppo amidico con un atomo di cloro si preparò la nitrobromoclorobenzina 1. 3. 4 (NO_2, Br, Cl) la quale si presenta in aghi bianchi o prismi quasi incolori, facilmente volatili col vapor acqueo, assai solubili nell'alcool, nell'etere, nell'acetato etilico, e fusibili a 61°. Essa è identica a quella che si ottiene sostituendo il gruppo amidico con un atomo di bromo nella nitrocloroanilina 1. 4. 5 (NO_2, NH_2, Cl). La corrispondente nitrobromoiodobenzina 1. 3. 4 (NO_2, Br, I) venne preparata in modo analogo e si presenta, se cristallizzata da etere acetico, in aghi o prismi fusibili a 106°.

Nitroiodoanilina 1. 3. 4 (NO_2, I, NH_2). — Si presenta in due forme cristalline differenti a seconda le condizioni della cristallizzazione, in grossi prismi giallo-rossi oppure in cristalli laminari splendenti giallo-oro. La forma più stabile è la rossa; l'altra forma si ottiene solo da benzolo a temperatura inferiore ai 17°. Fonde a 109°.

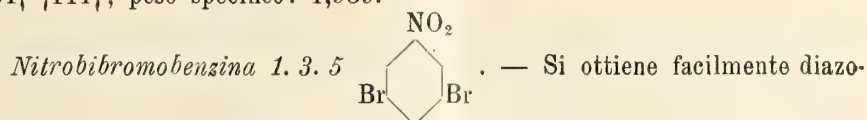
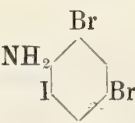
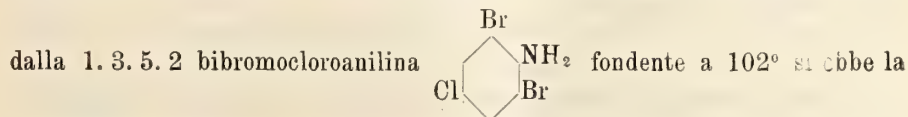
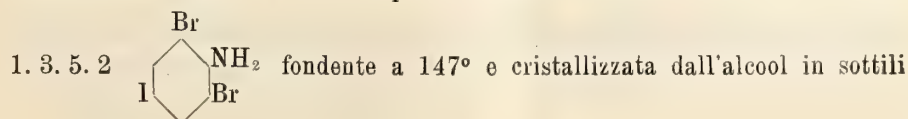
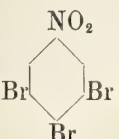
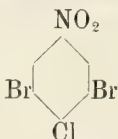
L'anidride acetica dà luogo alla formazione di un derivato mono e bi. Il monoacetilderivato si presenta in aghi sottili o in prismi giallo-chiari; il biacetilderivato più solubile cristallizza in aghi sottili bianchi.

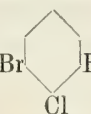
La nitroiodoanilina 1. 3. 4 si lascia facilmente diazotare e così per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di cloro, passando pel diazocomposto, si ebbe il nitroiodoclorobenzolo 1. 3. 4 (NO_2, I, Cl) che cristallizza dall'alcool in lunghi sottili aghi incolori fondenti a 78°. Il prodotto è iden-

tico a quello che si ha se nella nitrocloroanilina 1. 4. 5 (structural formula: NO_2, NH_2, Cl) si sostituisce il gruppo amidico con un atomo di iodio.

Nitrobicloroanilina 1. 3. 5. 4 (structural formula: NO_2, Cl, Cl, NH_2). — Cristallizza dall'alcool o dal benzolo in sottili aghi gialli limone splendenti, fusibili a 195°. È assai poco solubile negli acidi minerali diluiti e concentrati, non è alterata a freddo dall'acido nitrico fumante. La diazotazione di queste aniline paranitroortobialogenate meglio si eseguisce sospendendo la nitroanilina alogenata in acido nitrico $d = 1{,}38$ e saturando fino a completa soluzione del prodotto con acido nitroso, mantenendo la temperatura a 0°. Per diluizione con acqua precipita il nitrato del diazocomposto che è discretamente solubile nell'acqua ed esplosivo.

Acetil-derivati. — L'anidride acetica reagisce con la nitrobicloroanilina formando il mono- e il bi-acetilderivato, e però la reazione è facilitata se all'anidride acetica si aggiungono tracce di ossicloruro di fosforo; anidride acetica chimicamente pura, quale si ha dalla ditta Kahlbaum, dà solamente il derivato diacetilico dopo lunga ebullizione, mentre il resto dell'anilina rimane inalterato. La miscela dei due prodotti si cristallizza dall'alcool e si separano così dalla soluzione alcoolica bollente per raffreddamento aghi piatti quasi incolori, che ricristallizzati fondono a 215°. Dalle acque madri alcooliche concentrate si separano grossi prismi che ripetutamente purificati fondono a 142°,5. Analizzati dimostrarono essere questi ultimi il biacetilderivato. Esso cristallizza nel sistema monoclino classe prismatica [1]: $a:b:c = 1{,}1361:1:0{,}8753$; $\beta = 70{,}4$. Forme osservate $\{100\}$ $\{010\}$ $\{001\}$ $\{110\}$ $\{011\}$ $\{\bar{1}01\}$. Il peso specifico è 1,565.

Nitrobiclorobenzina 1. 3. 5 (structural formula: NO_2, Cl, Cl). — Il nitrito di etile trasforma facilmente la nitrobicloroanilina, disciolta in alcool assoluto in presenza di poco acido solforico concentrato nella nitrobiclorobenzina 1. 3. 5, fondente a 65°,4. Cristallizzata dall'alcool si ottiene in lamine trasparenti, incolore, lunghissime, sottili, mai nettamente terminate dimodochè non ne fu possibile fino ad ora la misura cristallografica. Ridotta con stagno e acido cloridrico si

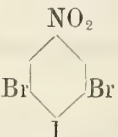
[1] I dati cristallografici ci furono forniti dal prof. E. Artini, vedi Rendiconto del R. Istituto Lombardo di scienze e lettere, serie 2ª, vol. 45°, 1912. *Della forma cristallina di alcuni derivati del benzolo*, Nota VI.

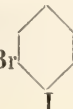
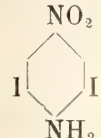
trasforma nella bicloroanilina che dall'alcool cristallizza in sottili aghi bianchi o prismi, fusibili a 51°.5. Sostituendo in essa il gruppo amidico con cloro si ottiene la triclorobenzina 1. 3. 5 (Cl; Cl, Cl) fusibile a 63°.5 e cristallizzata in lunghi aghi bianchi discretamente solubili nell'alcool. Essa è identica a quella che si ottiene se si sostituisce il gruppo amidico con un atomo di idrogeno nella tricloroanilina 1. 3. 5. 6 (Cl; Cl, Cl; NH_2), fondente a 77°.5. Se si sostituisce il gruppo amidico nella bicloroanilina 1. 3. 5 con un atomo di bromo si ha la bromobiclorobenzina 1. 3. 5 (Br; Cl, Cl) che dall'alcool cristallizza in aghi sottili, lunghi, lucenti, bianchi, fusibili a 75°,8. In modo analogo venne preparata la bicloroiodobenzina 1. 3. 5 (I; Cl, Cl) la quale è simile nell'aspetto e nelle proprietà alle altre benzine simmetricamente trialogenate sopra descritte, e fonde a 54°. È anche identica a quella che si ottiene sostituendo il gruppo amidico con un atomo di idrogeno nella bicloroiodoanilina 1. 3. 5. 6 (NH_2, Cl; I, Cl) fondente a 84°. Come è noto le aniline simmetricamente trialogenate rappresentano il prodotto finale e principale al quale si può giungere per introduzione diretta dell'alogeno nell'anilina ordinaria: è quindi facile la preparazione di tali prodotti qualora contengano i tre atomi sostituenti alogenici identici tra loro. Per quelle miste si partì da una anilina già alogenata in posto para e si introdusse due atomi di bromo o di iodio in posizione orto, trattando la soluzione acetica dell'anilina stessa con bromo o con cloruro di iodio. Oppure in altri casi si partì da aniline bialogenate in posto para e in orto rispetto al gruppo amidico e si introdusse nel modo detto sopra il terzo atomo alogenico. Si ottennero ancora in alcuni casi partendo dalle aniline ortobialogenate, trattandole nello stesso modo con una nuova molecola di bromo o di cloruro di iodio. È ovvio che gli alogeni che si devono impiegare nelle ultime fasi della reazione non debbono essere tali che, per la loro energia, spostino quelli già presenti. Così eliminando il gruppo amidico si riuscì a preparare tutte le dieci benzine simmetricamente trialogenate teoricamente possibili.

Nitrotriclorobenzina 1. 3. 4. 5 (benzene ring: NO_2 above; Cl, Cl at the sides; Cl below). — Sostituendo il gruppo amidico nella nitrobicloroanilina 1. 3. 5. 4 con un atomo di cloro, passando attraverso al diazocomposto si ottiene la nitrotriclorobenzina 1. 3. 4. 5. Essa si presenta, se cristallizzata dall'alcool, in prismi giallo-chiari, fusibili a 72°,5 discretamente volatili col vapor d'acqua. È in corso lo studio cristallografico di questa sostanza. Ridotta ad anilina con stagno ed acido cloridrico e sostituito nel prodotto ottenuto il gruppo amidico con un atomo di idrogeno si ebbe la triclorobenzina 1. 2. 3 (benzene ring: Cl above; Cl, Cl at the sides) fondente a 50°.8, identica a quella che si ottiene dalla bicloroanilina 1. 3. 2 fusibile a 39° per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di cloro [1].

Nitroclorobromoclorobenzina 1. 3. 4. 5 (benzene ring: NO_2 above; Cl, Cl at the sides; Br below). — Ottenuta in modo analogo alla tricloronitrobenzina dalla nitrobicloroanilina 1. 3. 5. 4 per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di bromo. Cristallizza dall'alcool in prismi leggermente giallognoli, fusibili a 88°. È discretamente volatile in corrente di vapor d'acqua.

Nitrocloroiodoclorobenzina 1. 3. 4. 5 (benzene ring: NO_2 above; Cl, Cl at the sides; I below). — Ottenuta come la precedente dalla nitrobicloroanilina 1. 3. 5. 4 per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di iodio. Cristallizza dall'alcool in prismi giallognoli fusibili a 154°.8, è più difficilmente volatile delle altre col vapor d'acqua. Ridotta con solfato ferroso e ammoniaca, indi, nell'anilina così avuta, sostituito il gruppo amidico con un atomo di idrogeno, si ha la bicloroiodobenzina 1. 3. 2 (benzene ring: Cl above; I and Cl on the right side). Essa distilla facilmente col vapor d'acqua e dall'alcool cristallizza in sottili tavole incolore, fusibili a 68°. Si ottenne anche questo prodotto partendo dalla ortobicloroanilina più sopra ricordata, per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di iodio.

[1] Körner e Contardi, Rendiconti R. Accademia dei Lincei, vol. XVIII, serie V, 1° semestre, fascicolo III, pag. 100.

Nitrobibromoanilina 1. 3. 5. 4 (NO_2, Br, Br, NH_2). — Si ottiene facilmente dalla paranitroanilina con bromo. Dall'alcool bollente cristallizza per raffreddamento in lamine giallo-oro splendenti. Fonde a 202°.5. Gode per il resto tutte le proprietà della corrispondente bicloro.

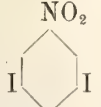
Acetilderivati. — L'anidride acetica impiegata in eccesso e in presenza di ossicloruro di fosforo in tracce dà una miscela di mono e biacetilderivato; il meno solubile di questi in alcool è il mono: ripetutamente cristallizzato dallo stesso solvente si ottiene in aghi quasi incolori fondenti a 232°. Per lenta evaporazione si ebbe anche in prismi triclini che furono trovati isomorfi coi cristalli della corrispondente dicloro. Dalle acque madri, concentrate e convenientemente frazionate si separano prismi o tavole le quali allo stato puro fondono a 136°. All'analisi dimostrò essere il biacetilderivato della dibronitroanilina. Le misure cristallografiche hanno dato: sistema triclino, classe pinaconica $a:b:c = 1,0901:1:0,8325$; $\alpha = 88°,43',4''$, $\beta = 70°,49',34''$, $\gamma = 93°,25'39''$. Forme osservate $\{100\}$ $\{010\}$ $\{001\}$ $\{110\}$ $\{1\bar{1}0\}$ $\{011\}$ $\{0\bar{1}1\}$ $\{\bar{1}01\}$ $\{111\}$; peso specifico: 1,939.

Nitrobibromobenzina 1. 3. 5 (NO_2, Br, Br). — Si ottiene facilmente diazotando con nitrito di etile in soluzione alcoolica acida per acido solforico la nitrobibromoanilina 1. 3. 5. 4, oppure per lo stesso trattamento dalla 1. 3. 5. 6 nitrobibromoanilina. Più difficilmente volatile della corrispondente bicloro è meno solubile di quest'ultima nell'alcool e nell'etere acetico, dai quali solventi si separa in lamine sottili, quasi bianche, non terminate nettamente da facce, fusibili a 104°,5. Ridotta con stagno e acido cloridrico e sostituita nell'anilina ottenuta il gruppo amidico con un atomo di cloro si ottiene la bibromoclorobenzina simmetrica, fusibile a 119°. Se infine il gruppo amidico si sostituisce con un atomo di iodio si ha la bibromoiodobenzina 1. 3. 5, fondente a 124°,8. L'aspetto di queste sostanze è pressochè identico, cioè tutte si presentano in sottili aghi bianchi lucenti, facilmente distillabili col vapor d'acqua. Esse furono anche preparate dalle aniline trialogenate corrispondenti, sostituendo il gruppo amidico con un atomo di idrogeno. Così: dalla 1. 3. 5. 2 bibromocloroanilina (Br, NH_2, Cl, Br) fondente a 102° si ebbe la bibromoclorobenzina 1. 3. 5 sopra descritta e dalla bibromoiodoanilina 1. 3. 5. 2 (Br, NH_2, I, Br) fondente a 147° e cristallizzata dall'alcool in sottili

aghi bianchi si ebbe per diazotazione e sostituzione del gruppo amidico con idrogeno la bibromoiodobenzina 1. 3. 5 sopra descritta. Si ottenne ancora lo stesso prodotto per via analoga partendo dalla 1. 3. 5. 6 bibromoiodo-

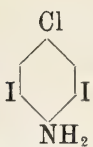
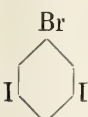
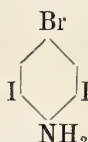
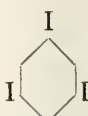
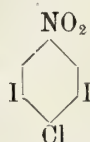
Br

anilina NH_2 I Br , che fonde a 123°,5 e cristallizza in sottili aghi bianchi dall'alcool.

NO_2

Nitrotribromobenzina 1. 3. 4. 5 Br Br Br . — Si ottiene sostituendo il gruppo amidico della bibromonitroanilina sopra descritta con un atomo di bromo, passando per il perbromuro del diazocomposto. Essa si presenta, se cristallizzata da alcool, in prismi giallognoli, che si fondono a 111°,9. È pochissimo volatile col vapor d'acqua, e sostituito il gruppo nitrico per riduzione col gruppo amidico, sottoposta l'anilina a diazotazione e rimpiazzato con un atomo di idrogeno il gruppo amidico stesso, si ottiene la tribromobenzina 1. 2. 3 fusibile a 87°,8.

NO_2

Nitrobromoclorobromobenzina 1. 3. 4. 5 Br Br Cl . — Ottenuta in modo analogo alla precedente partendo dallo stesso prodotto e sostituendo il gruppo amidico con un atomo di cloro, passando per il composto di addizione del cloruro rameoso col cloruro del diazocomposto. Cristallizza dall'alcool in grandi prismi tabulari giallognoli, fusibili a 92°,7 dall'etere e alcool invece cristallizza in lamine piatte. Ridotta con stagno e acido cloridrico e sostituito il gruppo amidico nell'anilina ottenuta con un atomo di idrogeno, si ebbe la clorobibromobenzina Br Br Cl fusibile a 71° e cristallizzabile dall'alcool in lamine bianche o piccole tavole rombiche incolori. Essa è in tutto identica a quella che si ottiene se nella bibromoanilina vicinale si sostituisce il gruppo amidico con un atomo di cloro, passando attraverso al diazocomposto

NO_2

Nitrobromoiodobromobenzina 1. 3. 4. 5 Br Br I . — Ottenuta in modo analogo alla precedente per sostituzione di un atomo di iodio al gruppo amidico passando attraverso al diazocomposto della bibronitroanilina 1. 3. 5. 4.

Si presenta in prismi grossi per lenta evaporazione della sua soluzione alcoolica. Fonde a 135°,5. Non essendo stato possibile fino ad ora ridurre questa nitrobenzina trialogenata senza alterarla, venne ottenuta la corrispondente benzina trialogenata sostituendo il gruppo amidico con un atomo di iodio nella ortobibromoanilina. La bibromoiodobenzina 1.3.2 Br Br I fonde a 72° e cristallizza dall'alcool in prismi tabulari bianchi.

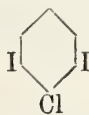
Nitrodiiodoanilina 1. 3. 5. 4 NO_2 I I NH_2. — Ottenuta iodurando la paranitroanilina in soluzione acetica con cloruro di iodio; cristallizzata da benzolo ripetutamente si presenta in pagliette giallo-oro o in aghi piatti splendenti, fusibili a 245°.

Acetil-derivati. — L'anidride acetica pura reagisce sulla nitrobiiodoanilina dando esclusivamente biacetilderivato con pochissimo mono. L'aggiunta di ossicloruro di fosforo facilita la produzione del monoacetilderivato stesso. Come nelle altre acetanilidi corrispondenti il monoacetilderivato è meno solubile nell'alcool, e quando è puro si presenta in aghi o prismi leggermente giallognoli fondenti a 249°. Il biacetilderivato invece, più solubile nell'alcool, cristallizza in prismi tozzi, lucenti, più chiari, fusibili a 171°. Questi prismi appartengono al sistema triclino, classe pinacoidale: $a:b:c = 0{,}9682:0:0{,}7260$; $\alpha = 83°,6',43''$, $\beta = 76°,8',29''$, $\gamma = 99°,42',44''$; forme osservate $\{100\}$ $\{010\}$ $\{001\}$ $\{110\}$ $\{1\bar{1}0\}$ $\{0\bar{1}1\}$ $\{101\}$ $\{\bar{1}01\}$ $\{\bar{1}\bar{1}1\}$; peso specifico = 2,290.

Nitrobiiodobenzina 1. 3. 5 NO_2 I I. — Dalla sopradescritta nitrobiiodoanilina per diazotazione con nitrito di etile in soluzione alcoolica acida per acido solforico. Distilla difficilmente col vapor d'acqua e il prodotto distillato dopo cristallizzazione dall'alcool si presenta in piccoli prismi non ben terminati da facce piane, leggermente giallognoli, fusibili a 104°,5. Ridotta con solfato ferroso e ammoniaca si trasforma nella corrispondente anilina che si presenta in aghi bianchi fusibili a 110°. Le benzine trialogenate simmetricamente derivanti dalla biiodoanilina 1. 3. 5 per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di alogeno vennero preparate dalle aniline trialogenate corrispondenti. Così la 1. 3. 5 biiodoclorobenzina si

Cl

ebbe dalla 1.3.5.2 biiodocloroanilina I I . La biiodoclorobenzina si

NH_2

presenta se cristallizzata dall'alcool in cui è poco solubile, in aghi bianchi lucenti, fusibili a 101°, alla luce si colorano in bruno,

Br

Biiodobromobenzina 1. 3. 5 I I . Venne ottenuta nello stesso modo

Br

della precedente partendo dalla 1.3.5.2 biiodobromoanilina I I fusi-

NH_2

bile a 136°. Si presenta in lunghi aghi splendenti, bianchi, poco solubili nell'alcool, poco volatile col vapor d'acqua; fonde a 140°.

I

Triiodobenzina 1. 3. 5 I I . — Si ottenne e dalla triiodoanilina 1. 3. 5. 6 fondente a 185°,6 e dalla biiodoanilina simmetrica fondente a 110° per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di iodio. Cristallizza in sottili brevi aghi bianchi opachi, poco volatili col vapor d'acqua, fonde a 184°,2.

NO_2

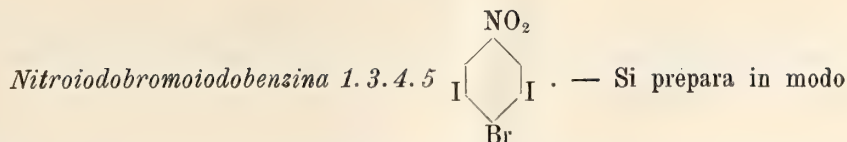
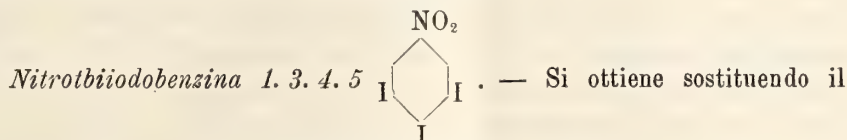
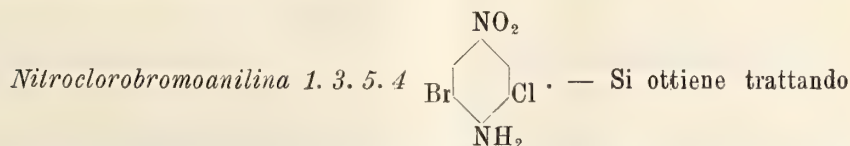
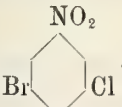
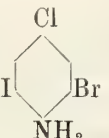
Nitrobiiodoclorobenzina 1. 3. 5. 4 I I . — Si ottenne scomponendo

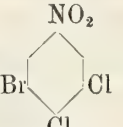
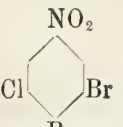
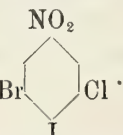
Cl

la soluzione acquosa del nitrato del diazocomposto della biiodoparanitroanilina 1. 3. 5. 4 con cloruro rameoso disciolto nell'acqua bollente. Difficilmente volatile col vapor d'acqua cristallizza dall'alcool per lenta evaporazione in aghi quasi bianchi, fusibili a 110°. Scaldata con solfato ferroso e ammoniaca parzialmente si riduce ad anilina, ma con rendimento assai scarso. Assai meglio si effettua la riduzione con solfuro ammoniaco disciolto in alcool assoluto. Si ottiene contemporaneamente così una piccola quantità di un composto solforato di cui continua lo studio. La biiodoclorobenzina

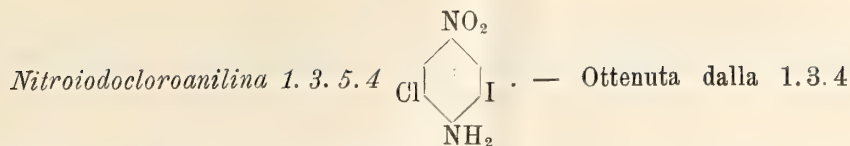
1. 3. 2 I I si ottenne scomponendo il diazocomposto della biiodocloro

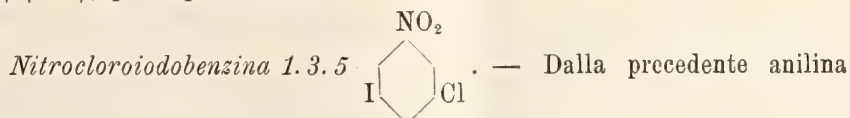
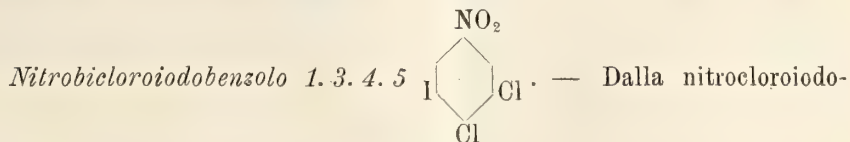
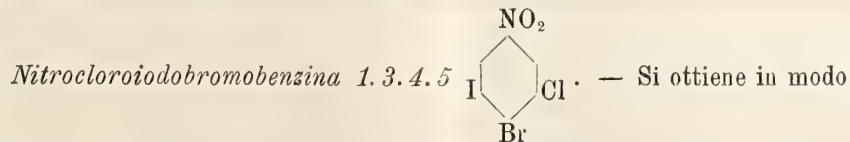
Cl

anilina 1. 3. 2. 5 con alcool assoluto. Cristallizza dall'alcool in lamine sottili bianche rombiche, fusibili a 82°.

Nitroiodobromoiodobenzina 1. 3. 4. 5 (benzene ring: NO_2 top, I left, I right, Br bottom). — Si prepara in modo analogo alla precedente, scomponendo il nitrato del diazocomposto della biiodoparanitroanilina 1. 3. 5. 4 sopra bromuro rameoso bollente. Poco volatile col vapor acqueo; dall'alcool cristallizza in sottili aghi splendenti, quasi bianchi, fusibili a 125°,4. Sciolta in benzolo si separa in grossi prismi contenenti una molecola di solvente; sfioriscono all'aria lentamente diventando opachi. Dal cloroformio si ha in prismi giallo-chiari.

Nitrotbiiodobenzina 1. 3. 4. 5 (benzene ring: NO_2 top, I left, I right, I bottom). — Si ottiene sostituendo il gruppo amidico nella nitrobiiodoanilina con un atomo di iodio passando per il diazocomposto. Prismi giallognoli, splendenti, dall'alcool in cui è pochissimo solubile; grossi cristalli pure prismatici si ottengono dal benzolo nel qual solvente il prodotto è solubilissimo. Però da questo solvente si possono separare cristalli contenenti benzolo di cristallizzazione. Buon solvente è pure il cloroformio. Non è praticamente volatile col vapor d'acqua; con solfato ferroso e ammoniaca si riduce difficilmente ad anilina. Il solfuro ammonico la altera profondamente, trasformandola in biiodoanilina simmetrica. L'anilina ottenuta per riduzione con solfato ferroso, trattata con nitrito di etile in soluzione alcoolica, si trasforma nella triiodobenzina 1. 2. 3 fondente a 116°, identica a quella che si ha se si sostituisce un atomo di iodio nella biiodoanilina 1. 5. 6, fondente a 122° ([1]).

Nitroclorobromoanilina 1. 3. 5. 4 (benzene ring: NO_2 top, Br left, Cl right, NH_2 bottom). — Si ottiene trattando con la quantità calcolata di bromo la nitrocloroanilina 1. 3. 4. Essa cristallizza dall'alcool in aghi sottili giallo-chiari splendenti. Dal benzolo si separa in aghi piatti più grossi, pure giallo-oro, che si fondono a 177°,4.

Acetilderivati. — L'anidride acetica in eccesso e tracce di ossicloruro di fosforo dànno una miscela dei due derivati acetilici mono- e bi-. Cristallizzati dall'alcool, il monoacetilderivato, che è il meno solubile, si separa in aghi sottili, leggermente paglierini, poco solubili nell'alcool caldo, che dopo ripetute cristallizzazioni si fondono a 224°. Dalle acque madri si hanno prismi tabulari fusibili a 139° che sono del biacetilderivato. Sistema mono-

([1]) Körner e Bellasio, Rendiconti R. Accademia dei Lincei, vol. XVII, serie 5ª, 1° semestre, fascicolo 11, pag. 686.

clino, classe prismatica: $a:b:c = 1{,}1127:1:0{,}8509$; $\beta = 70°{,}36$. Forme osservate {100} {010} {001} {100} {011} {$\bar{1}$01}. Sfaldatura interrotta non troppo facile secondo {001}; peso specifico 1,749.

Nitroclorobromobenzina 1. 3. 5 $C_6H_3(NO_2)(Br)(Cl)$. — Dalla sopradescritta clorobromoanilina 1. 3. 5. 4, per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di idrogeno mediante il nitrito di etile. Dall'alcool cristallizza in sottili lamine fusibili a 81°,2; con stagno e acido cloridrico fornisce la corrispondente anilina, facilmente distillabile col vapor d'acqua e cristallizzabile dall'alcool in aghi sottili o in prismi bianchi. Sostituendo in essa il gruppo amidico con un atomo di iodio, passando pei diazocomposti si ottiene la cloroiodobromobenzina 1. 3. 5 cristallizzabile dall'alcool, in aghi bianchi lucenti, fusibili a 85°,8. Tale sostanza si ottiene anche se nella 1. 3. 5. 4 clorobromoiodoanilina $C_6H(Cl)(I)(Br)(NH_2)$, fusibile a 110°,5 e cristallizzata in sottili aghi bianchi dall'alcool, si sostituisce il gruppo amidico con un atomo di idrogeno passando per i diazocomposti.

Nitrobiclorobromobenzina 1. 3. 4. 5 $C_6H_2(NO_2)(Br)(Cl)(Cl)$. — Dalla clorobromonitroanilina 1. 3. 5. 4 precedente per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di cloro. Dall'alcool per lenta evaporazione cristallizza in prismi giallognoli, fusibili a 82°,4.

Nitrobromoclorobenzina 1. 3. 4. 5 $C_6H_2(NO_2)(Cl)(Br)(Br)$. — Ottenuta come la precedente dalla 1. 3. 5. 4 nitroclorobromoanilina per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di bromo. Cristallizza dall'alcool in prismi giallognoli, fusibili a 99°,5. La corrispondente bibromoclorobenzina 1. 2. 3 si preparò partendo dalla clorobromoanilina 1. 2. 6, sostituendovi al gruppo amidico un atomo di bromo. Si ottiene in lamine rombiche bianche, per lenta cristallizzazione dall'alcool fusibili a 72°,6.

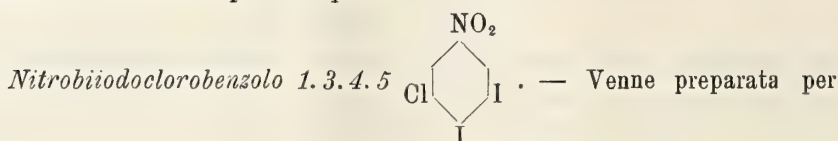
Nitrocloroiodobromobenzina 1. 3. 4. 5 $C_6H_2(NO_2)(Br)(Cl)(I)$. — Come le precedenti per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di iodio. Cristallizza dall'alcool e dal cloroformio in aghi splendenti chiari, fusibili a 159°.

Nitroiodocloroanilina 1. 3. 5. 4 (NO$_2$, Cl, I, NH$_2$). — Ottenuta dalla 1.3.4 nitrocloroanilina per ulteriore alogenazione con cloruro di iodio. Aghi splendenti giallo-chiari dal benzolo, fusibili a 195°.

Acetilderivati. — L'anidride acetica bollente contenente tracce di ossicloruro di fosforo trasforma questa anilina nel mono e diacetilderivati corrispondenti. La miscela viene separata per cristallizzazione frazionata dall'alcool e si ottiene così come prodotto meno solubile e cristallizzato in aghi piatti o piccoli prismi quasi bianchi il monoacetilderivato, fusibile a 207°. Dalle acque madri si separa il secondo prodotto costituito da prismi, raccolti in fasci, fusibili a 113°. Essi appartengono al sistema monoclino $a:b:c = 1{,}038:1:0{,}799$; $\beta = 71{,}44$. Forme osservate $\{100\}$ $\{001\}$ $\{110\}$ $\{011\}$ $\{\bar{1}01\}$; peso specifico 1,913.

Nitrocloroiodobenzina 1. 3. 5 (NO$_2$, I, Cl). — Dalla precedente anilina per eliminazione del gruppo amidico e sua sostituzione con un atomo di idrogeno. Si presenta se cristallizzata dall'alcool per lenta evaporazione in prismi raggruppati in fasci, leggermente giallognoli, fusibili a 70°,4. È difficilmente volatile col vapor d'acqua.

Nitrobicloroiodobenzolo 1. 3. 4. 5 (NO$_2$, I, Cl, Cl). — Dalla nitrocloroiodoanilina 1. 3. 5. 4 per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di cloro. È difficilmente volatile col vapor d'acqua, si scioglie abbastanza facilmente nell'alcool e nel cloroformio, dal quale ultimo solvente per lenta evaporazione si ha in prismi giallo-chiari, fusibili a 59°. Non si potè finora trasformare nella corrispondente anilina, poichè mentre l'ammoniaca e il solfato ferroso lo riducono con estrema lentezza, lo stagno e l'acido cloridrico eliminano l'atomo di cloro in posizione para e trasformano la nitrobicloroiodobenzina nella metacloroiodoanilina fondente a 69°,8, e distillabile col vapor d'acqua in lamine bianche lucenti. Il solfuro ammonico in soluzione alcoolica fatto agire sopra la nitrobicloroiodobenzina 1. 3. 4. 5 dà la 1. 2. 4 bicloroanilina.

Nitrocloroiodobromobenzina 1. 3. 4. 5 (NO$_2$, I, Cl, Br). — Si ottiene in modo analogo alla precedente per sostituzione di un atomo di bromo al gruppo

amidico della 1. 3. 5. 4 nitrocloroiodoanilina. Crislallizza dall'alcool e dal cloroformio in sottili aghi splendenti, quasi incolori, fondenti a 95°. È difficilmente volatile col vapor d'acqua.

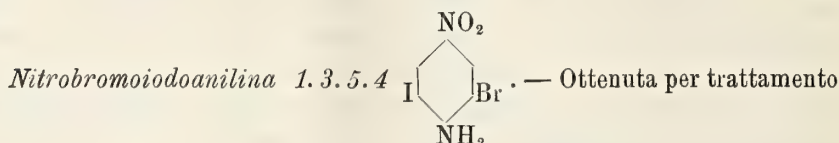
NO_2

Nitrobiiodoclorobenzolo 1. 3. 4. 5 Cl | | I . — Venne preparata per

I

via analoga alla precedente dalla 1. 3. 5. 4 nitrocloroiodoanilina. Cristallizza dall'alcool o dal cloroformio in aghi sottili, quasi bianchi, fusibili a 146°,5.

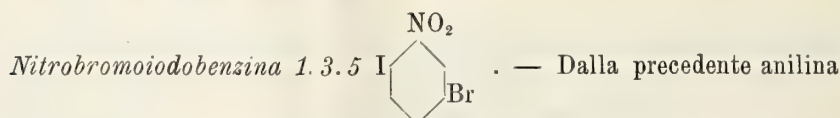
NO_2

Nitrobromoiodoanilina 1. 3. 5. 4 I | | Br . — Ottenuta per trattamento

NH_2

con cloruro di iodio della 1. 3. 4 nitrobromoanilina, disciolta in acido acetico. Aghi giallo-chiari, splendenti dal benzolo, cristallizzata dall'alcool si presenta invece in aghi piatti fusibili a 221°.

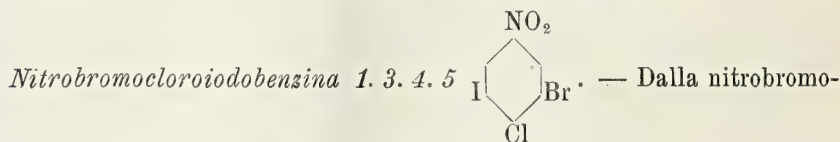
Acetilderivati. — L'anidride acetica contenente tracce di ossicloruro di fosforo dà il mono- e il biacetilderivato. Dall'alcool si separa da principio per raffreddamento il monoacetile che cristallizza in grossi prismi giallognoli lucenti, fusibili a 226°. Dalle acque madri convenientemente frazionate si separa il secondo prodotto in prismi tozzi, più chiari, molto più solubili nell'alcool, fondenti a 134°. Tali cristalli appartengono al sistema triclino, classe pinacoide: $a:b:c = 0{,}9470 : 1 : 0{,}7288$. $\alpha = 83°,59',54''$; $\beta = 77°,30',18''$; $\gamma = 99°,6',14''$. Forme osservate $\{100\}$ $\{010\}$ $\{001\}$ $\{110\}$ $\{1\bar{1}0\}$ $\{0\bar{1}1\}$ $\{101\}$ $\{\bar{1}01\}$ $\{\bar{1}\bar{1}1\}$. Peso specifico 2,112.

NO_2

Nitrobromoiodobenzina 1. 3. 5 I | | Br . — Dalla precedente anilina

per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di idrogeno. Aghi piatti sottili tanto dall'alcool quanto dal cloroformio, fusibili a 97°,5.

NO_2

Nitrobromocloroiodobenzina 1. 3. 4. 5 I | | Br . — Dalla nitrobromo-

Cl

iodoanilina sopra descritta per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di cloro. Si presenta se cristallizzata dall'alcool per lenta evaporazione in prismi giallognoli, dal cloroformio in aghi sottili incolori, fusibili a 84°.

I pochi termini ancora mancanti di questa serie sono in via di preparazione e riferiremo tra breve i risultati che avremo ottenuti.

Geometria. — *Presentando due volumi di « Vorlesungen über darstellenden Geometrie »*. Nota del Corrispondente Gino Loria.

Nell'offrire in omaggio a questa illustre Accademia le due prime parti di un trattato di geometria descrittiva, di recente pubblicato in lingua tedesca (¹), mi sia concesso di dare qualche informazione intorno ai concetti che mi hanno guidato nello scriverlo e nel comporre altri lavori che ad esso collegansi, e, in generale, intorno all'indirizzo da seguire negli studî intorno a quella scienza.

***

La geometria descrittiva, benchè sia oggi una disciplina rigorosamente esatta e prettamente teorica, pure, a somiglianza di molte altre, si è formata in seguito al confluire di parecchi ordini d'investigazioni, aventi tutte le loro scaturigini in questioni la cui soluzione veniva richiesta dal civile consorzio o dalle arti.

Prime, tanto in ordine di tempo, quanto per la grande importanza che raggiunsero, sono le ricerche aventi per midollo spinale il concetto di *projezione ortogonale*, alle quali diedero e mantennero vita gli architetti, a partire da quelli che eressero le piramidi d'Egitto (²), a continuare con quelli che elevarono i monumenti destinati ad eternare la memoria delle vittorie di Roma imperiale (³), per giungere a coloro che, à cominciare dal Rinascimento, documentarono nel marmo il primato artistico dell'Italia sopra tutte le nazioni civili. In tal modo si costituì gradatamente una nuova disciplina ausiliaria dell'ingegnere (la *stereotomia*) ed il sistema di rappresentare graficamente un edificio col mezzo della « pianta » e dell' « alzato », nel periodo che corre da Alberto Dürer ad A. F. Frézier, si trasformò insensibilmente in un procedimento sicuro per eseguire determinate operazioni geometriche sopra le figure a tre dimensioni. Al genio di Monge era riserbato di trasformare questo procedimento-crisalide in una splendida farfalla (la geome-

(¹) *Autorisierte, nach dem italienischen Manuskript bearbeitete deutsche Ausgabe* von prof. F. Schütte. I. Teil (Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1907); II Teil (Idem., idem, 1913).

(²) G. Daressy, *Un traité Egyptien d'une voûte elliptique* (Annales du service des Antiquités de l'Egypte, t. VIII, Le Caire, 1907); M. Simon, *Geschichte der Mathematik in Altertnm in Verbindung mit antiker Kulturgeschichte* (Berlin, 1909, pag. 53).

(³) Cfr. il grande trattato *De Architectura* scritto da Vitruvio all'epoca di Giulio Cesare ed Augusto.

tria descrittiva), capace di compiere voli meravigliosi per ardimento e durata.

In pari tempo le ricerche sulla *prospettiva*, rese necessarie allorquando alle pitture si volle far rendere il senso del rilievo (dote di cui mancano, ad esempio, i disegni che adornano le tombe dei Faraoni), iniziato per merito ed opera di artisti-scienziati, tipo Leonardo da Vinci, andarono grado grado svolgendosi, così da raggiungere quella forma definitiva, dovuta ad uno dei gloriosi epigoni di Newton — Brook Taylor — e che mezzo secolo fa Guglielmo Fedler ritrovò per proprio conto. Così venne eretta la seconda delle robuste colonne su cui oggi riposa la disciplina di cui ragioniamo, cioè la *proiezione centrale*, come metodo di rappresentazione delle figure a tre dimensioni.

D'altra parte le esigenze della topografia conducevano a stabilire e dare contenuto ed aspetto scientifici al *metodo dei piani quotati*; e, più tardi, questioni di cristallografia teorica conducevano all'*assonometria ortogonale*, ramo bellissimo delle matematiche, già intravveduto da Desargues (il Monge del suo secolo, come ebbe a chiamarlo il Poncelet) e che si allargò ben presto in modo da comprendere l'*assonometria obliqua* (avente per nocciolo il celebre « teorema di Pohlke ») e da ultimo l'*assonometria prospettiva*.

Finalmente le applicazioni della fotografia al rilievo dei terreni (nelle quali l'Italia, grazie all'Istituto geografico militare, seppe conquistare una posizione eminente) fecero sorgere un florido virgulto sul vetusto tronco della geometria descrittiva, la *fotogrammetria teorica*, che, a parer nostro, ha un diritto indiscutibile ad un posto stabile in tutte le esposizioni complete della disciplina che ci occupa. In conformità a siffatto modo di vedere l'ultimo dei cinque libri, costituenti il I dei volumi che mi pregio di presentare, è appunto dedicato alla fotogrammetria teorica.

Tale volume, avendo per tèma una trattazione dei principali metodi propri della geometria descrittiva, comincia (a differenza di quanto da tempo si suole praticare in Italia, seguendo l'esempio dato dal Fiedler) con la doppia projezione ortogonale (Libro I), metodo che è didatticamente il più semplice e praticamente il più utile; segue (Libro II) la projezione centrale e poi il metodo dei piani quotati (Libro III), svolto, al pari dei precedenti, con molti particolari, intesi specialmente a dar modo di esaurire, per ogni problema, tutti quei casi nei quali per la situazione speciale dei dati rispetto agli elementi di riferimento, è vietata l'applicazione delle procedure generali. Inoltre si è avuto cura di porre in luce come, sostituendo, ai consueti procedimenti di rappresentazione degli enti fondamentali della geometria, altri equivalenti riuscisse possibile surrogare certe costruzioni classiche con altre completamente simmetriche o per altre ragioni preferibili. Così il determinare, nel metodo della projezione centrale, un punto col mezzo della sua projezione e di un piano (invece che di una retta)

che lo contiene [1], abilita a costruire in modo simmetrico la traccia e la retta di fuga del piano determinato da tre punti non collineari [2]; mentre l'individuare, nello stesso metodo, un punto mediante la sua projezione ed un certo numero, oltre ad essere l'unico sistema di determinazione di un punto che non contenga alcun ingrediente arbitrario [3], rende possibile la ricerca degli elementi descrittivi della retta che unisce due dati punti, indipendentemente dalla previa risoluzione di altri problemi fondamentali di posizione [4]. D'altra parte va tenuto presente che l'ordine in cui, in base alla loro difficoltà, vanno considerati i varî problemi di geometria descrittiva, è, non assoluto, ma relativo al sistema di rappresentazione che si usa. Ad esempio, mentre nel metodo di Monge ed in quello dei piani quotati sembra incontestabile che la ricerca della distanza fra due punti meriti il primo posto fra le questioni di indole metrica, quando invece si usi il metodo della projezione centrale giova cominciare dalla ricerca della distanza fra due piani paralleli, dal momento che questa si compie con notevole facilità e che ne sono corollari quasi immediati le soluzioni di altri problemi interessanti, quale (per citare un solo esempio) la determinazione dei piani bisettori di un dato diedro [5]. Tutto ciò possiede un'importanza teorica e pratica indiscutibile, giacchè, come nelle questioni di algebra e di analisi, ogni semplificazione nel calcolo che guida alla loro risoluzione costituisce un effettivo progresso, così nelle discipline grafiche il risparmio di una o più rette consente di conseguire maggiore esattezza e più grande rapidità, epperò merita il nome di perfezionamento scientifico.

Oltre ai tre suindicati esistono altri metodi per rappresentare sul piano le figure a tre dimensioni; ma non ci parve abbiano raggiunto tale importanza da meritare uno studio completo: però un cenno venne fatto della projezione centrale generalizzata, perchè così fu possibile di fare scaturire da un unico principio due importanti metodi di rappresentazione, cioè l'ordinaria projezione centrale ed i piani quotati.

Finalmente, riguardo all'*assonometria* (Libro IV) e la *fotogrammetria* (Libro V), ne vennero, accuratamente adunati e coordinati tutti i fondamenti dottrinali [6], lasciando alle opere destinate esclusivamente ai pratici il dar

[1] Tale innovazione venne approvata dal Fiedler che l'introdusse nell'ultima ediziono del suo trattato *Die darstellende Geometrie* (I Tl., IV Aufl., Leipzig, 1904).

[2] Cfr. l'articolo *Sur quelques problèmes élémentaires de la géométrie descriptive à 3 ou 4 dimensions* (Arch. f. Math. u. Phys., III Reihe, II Bd., 1902).

[3] Ci esprimiamo così perchè la determinazione di un punto col mezzo della sua projezione e di una retta od un piano è possibile in ∞^2 modi differenti.

[4] Ved. la nota *Projezione centrale ed omotetia* (Periodico di matematica, t. XXVIII, 1913).

[5] Ved. la nota *Intorno ad alcuni problemi metrici che s'incontrano in geometria descrittiva* (Periodico di matematica, t. XXIII, 1908).

[6] Per la prima volta venne introdotta anche l'*assonometria prospettiva*.

notizia di quegli ulteriori espedienti che deve conoscere chi voglia applicare quei metodi a questioni concrete.

*
* *

La parte II delle presenti *Vorlesungen* ha per còmpito di dare notizia delle applicazioni che hanno sinora ricevuti i metodi esposti allo studio ed alla rappresentazione delle principali figure che s'incontrano in geometria: angoli poliedri e solidi poliedri, curve e superficie. Ivi la parte di protagonista è affidata al metodo di Monge: tuttavia fu nostra cura costante il porre in luce che anche gli altri metodi della geometria decrittiva possono prestare servigi veramente preziosi. Così, mentre le questioni concernenti i poliedri vennero sempre trattate giovandosi esclusivamente della doppia projezione ortogonale, noi abbiamo mostrato come le costruzioni dell'intersezione di un poliedro con un piano o con una retta possano effettuarsi, senza eccessive complicazioni, anche col mezzo della projezione centrale o dei piani quotati: col primo di tali metodi ricorrendo allo stesso artificio che serve quando si usa il metodo di Monge, cioè mediante cambiamento degli elementi di riferimento (espediente questo utile in *molti* casi, se non in *tutti*, come pretendevano un tempo i ciechi seguaci di T. Olivier); col secondo ricorrendo ad una considerazione aritmetico-geometrica pienamente conforme alla duplice natura, numerica e spaziale, del metodo dei piani quotati.

Passando ad occuparci delle figure limitate da linee non tutte rette e da superficie non tutte piane, è necessario constatare che non esiste sinora alcuna trattazione sintetica rigorosa e completa delle curve e delle superficie, nemmeno restringendosi agli enti algebrici (il che, d'altronde, costituirebbe una non desiderata limitazione del campo di applicazione della geometria descrittiva): per convincersene basta osservare che la pura geometria non è attualmente in grado di stabilire, anzi nemmeno di enunciare, le condizioni di esistenza della tangente ad una linea o del piano tangente ad una superficie. In conseguenza si è giudicato opportuno di stabilire i fondamenti della teoria delle curve e delle superficie col mezzo di coordinate e di equazioni. È un metodo forse non definitivo, che, anzi, gli amanti della pura geometria augureranno sia di transizione, ma che oggi è l'unico che concili semplicità, generalità e rigore; è un metodo che, d'altronde, corrisponde perfettamente alle tendenze odierne delle matematiche, nelle quali oggi imperano piuttosto i metodi *misti* che i metodi *puri*: se, pertanto, venne diggià operata la fusione della planimetria con la stereometria, della geometria projettiva con la geometria analitica, del calcolo differenziale col calcolo integrale, non sembrerà certamente strano che siasi tentato di riunire in un tutto organico la geometria descrittiva colla geometria infinitesimale [1].

[1] Giova rilevare che questa fusione è in perfetto accordo con le idee del creatore della Geometria Descrittiva. Infatti Monge, come attesta il Delambre (*Rapport historique*

Aggiungiamo che alla teoria delle curve piane fu data un'estensione un po' maggiore di quanto venne fatto nei più antichi trattati sulla materia, considerando che tutti i problemi di geometria descrittiva si riducono, in ultima analisi, alla delineazione di curve situate nel piano del disegno ed alla determinazione degli elementi comuni a due di esse, onde una estesa conoscenza della teoria delle linee piane sembra indispensabile per chiunque intenda rendersi famigliare il maneggio della geometria descrittiva.

Nè va taciuto che, per addurre un esempio di una curva a doppia curvatura algebrica non definita come intersezione di due superficie, si è attinto ad una fonte antichissima ma sempre fresca, la *Collezione matematica* di Pappo Alessandrino, ove, come analoga nello spazio della spirale d'Archimede, è considerata e parzialmente investigata una curva razionale del 10° ordine che offre istruttive applicazioni dei procedimenti generali di rappresentazione delle linee a doppia curvatura [1].

La teoria generale delle superficie viene applicata alle più importanti classi di tali enti che s'incontrano in teoria ed in pratica: quàdriche, superficie coniche e cilindriche, superficie rigate, superficie di rotazione, superficie elicoidi. Quando si vogliano usare i metodi della geometria descrittiva allo studio di una di tali figure, per evitare eccessive complicazioni grafiche, si suppone ordinariamente di averle collocate in posizioni speciali rispetto agli elementi di riferimento e che i dati assunti per determinarle abbiano (per così esprimerci) una determinata « forma canonica ».

Ora la prima di siffatte supposizioni s'impone bene spesso quando si vogliano evitare le costruzioni tanto laboriose da spaventare il più intrepido disegnatore: così, volendo rappresentare una quadrica determinata da nove punti arbitrari o generata da due stelle reciproche, si va incontro a tali complicazioni che ben presto si è costretti a rinunciare; mentre se, per converso, si suppone di riferirla a tre piani (orizzontale, verticale, di profilo) paralleli ai piani principali della superficie e di individuarla col mezzo delle corrispondenti sezioni piane, ci si trova di fronte a questioni le cui difficoltà possono sormontarsi sfruttando le vastissime cognizioni che oggi possediamo intorno alle curve di second'ordine. Un saggio di siffatte questioni è rappresentato dal cap. II del libro III della II parte di queste *Vorlesungen.*

---

sur les progrès des sciences mathématiques, Paris, 1810, pag. 41) diede in origine alla sua esposizione di tale materia il titolo di *Feuilles d'analyse appliquée à la géométrie descriptive*; ed inoltre ebbe a dichiarare che, se avesse dovuto rifare la sua opera *De l'analyse appliquée à la géométrie,* l'avrebbe scritta in due colonne, esponendo nella prima le dimostrazioni analitiche e nella seconda le dimostrazioni coi metodi della Geometria Descrittiva (ved. T. Olivier nella Prefazione al suo *Cours de géométrie descriptive,* Paris, 1843).

[1] Ved. la memoria *La spirale de Pappus* (Archiv. f. Math. u. Phys., III Reihe, XII Bd., 1907).

La seconda delle supposizioni surriferite teoricamente è legittima, ma dà luogo in pratica a gravi inconvenienti: chè è ben vero che una « forma canonica » è un sistema di dati a cui si può sempre ridursi; ma vi si giunge di regola col mezzo di costruzioni che, oltre essere complicate, guidano a risultati di scarsissima precisione [1]; onde della riduzione a « forma canonica » è consigliabile di far l'uso più limitato possibile. In certi casi, volendo evitare le forme canoniche, si cade in costruzioni di spaventevole complicazione; ma in altri le « forme canoniche » non trovano altra giustificazione se non nella tradizione, che si segue automaticamente senza sufficiente ragione. Così il determinare una superficie conica o cilindrica mediante la sua traccia sopra uno dei piani di riferimento generalmente non arreca alcuna sostanziale semplificazione alle costruzioni relative a quelle superficie corrispondenti, nell'ipotesi in cui se ne dia la base sopra un piano arbitrario, come viene dimostrato dalla ricerca della curva d'intersezione di due di quelle superficie [2]; che se poi si vuole scegliere come basi di tutte le superficie coniche o cilindriche da considerare le loro intersezioni con un piano fisso, meglio assai è di eleggere il così detto « secondo piano bisettore », chè allora tutte le costruzioni assumono una forma elegante e perfettamente simmetrica [3]. Similmente: per rappresentare col metodo di Monge una superficie di rivoluzione è costume di assegnarne (oltre l'asse) il « meridiano principale »: ora la miglior parte delle costruzioni classiche relative a una tale superficie si mantengono inalterate supponendola individuata, invece, col mezzo di una linea arbitraria, vincolata dall'unica condizione di incontrare tutti i paralleli della superficie.

Tali esempi potrebbero moltiplicarsi. Ma quelli addotti sono sufficienti a provare come la geometria descrittiva classica possa ricevere un perfezionamento analogo a quello che la geometria analitica conseguì nel secolo scorso, sotto la benefica influenza del genio di Lagrange: come questa disciplina procedette costantemente assillata dall'aspirazione di emanciparsi da una scelta particolare degli elementi di riferimento, così quella deve proporsi di operare nelle ipotesi più generali riguardo alla posizione dei dati, evitando, entro i limiti del possibile, di usare come elementi ausiliari curve tracciate per punti e sforzandosi di servirsi soltanto della retta e del cerchio, o tutt'al più di qualche curva di natura nota e di facile descrizione.

*
* *

Tali considerazioni intorno all'esattezza ed alla semplicità delle costruzioni della geometria descrittiva [4], mostrano come chi coltiva tale di-

[1] In tali condizioni si trova evidentemente una linea tracciata per punti.

[2] Ved. la figura 45 del manuale *Poliedri, curve e superficie secondo i metodi della Geometria Descrittiva* (Milano, Hoepli, 1912).

[3] Vedi ad es. la figura 46 del su citato manuale.

[4] I primi cultori della geometria descrittiva, non soltanto non pensarono nem-

sciplina debba tenere costantemente presenti i risultati dei geniali studi che vennero compiuti da Lorenzo Mascheroni (il creatore della *Geometria del compasso*), per bandire l'uso di uno strumento non degno di fiducia (la riga), e da E. Lemoine (l'inventore della *geometrografia*), per paragonare fra di loro le varie soluzioni di uno stesso problema, onde poi decidere quale è la migliore. Appunto per tale ragione le presenti *Vorlesungen* cominciano con alcune generalità intorno alla semplicità ed all'esattezza delle costruzioni geometriche, le quali sono destinate ad orientare la mente del lettore verso l'investigazione dai procedimenti grafici che menano per la via più spedita al risultato più preciso possibile [1]. I limiti dell'opera non consentirono di dilungarci nell'applicazione dei concetti stabiliti; ma quanto è esposto può riguardarsi come un primo tentativo di raccogliere in un tutto quanto venne sinora pensato e scritto intorno alle costruzioni geometriche nel piano e nello spazio.

*
* *

Una parte III di queste *Vorlesungen*, destinata all'esposizione della *Storia della geometria descrittiva*, trovasi attualmente in via di preparazione; essa servirà di complemento alle due prime e venne ad esse posposta considerando che la storia di una scienza può essere compresa e riuscire utile soltanto a coloro che di tale scienza conoscono almeno i fondamenti.

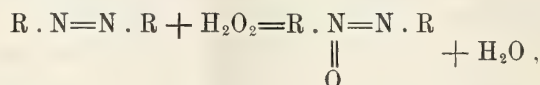
---

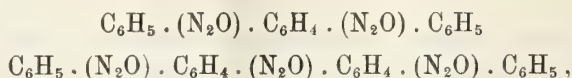
meno alla possibilità di considerazioni siffatte, ma neppure mostrarono di preoccuparsi dell'effettuabilità di certe costruzioni e mai si chiesero se, riducendo un problema ad un altro, si accostassero realmente alla soluzione del primo. Veramente tipico a tale riguardo è il seguente sedicente « metodo per costruire la tangente ad una curva qualunque » proposto dall'Hachette: Si prendano ad arbitrio due rette sghembe a e b e si consideri la rigata costituita dalle rette che incontrano ad un tempo a, b e la curva data, si costruisca il piano che la tocca in un punto P di tale curva; esso conterrà la retta tangente in P a questa curva; sostituendo alle a, b altre due rette si otterrà un altro piano contenente la retta richiesta, onde questa risulta individuata come intersezione di due piani.

[1] Siffatto modo di vedere venne dopo di noi adottato da E Papperitz nell'articolo *Darstellende Geometrie* dell'*Encyklopädie der mathem. Wissenschaften*.

Chimica. — *Sopra i poliazossicomposti.* II Nota preliminare (¹) del Socio A. Angeli.

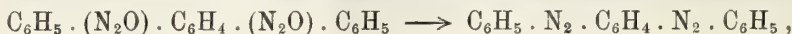
Nella prima Nota sopra questo argomento ho dimostrato che il mio metodo di preparazione degli azossicomposti, azione dell'acqua ossigenata in soluzione acetica sopra gli azoderivati:

$$R \,.\, N{=}N \,.\, R + H_2O_2 = \underset{\underset{O}{\|}}{R \,.\, N{=}N} \,.\, R + H_2O\,,$$

si applica egualmente bene anche nel caso delle sostanze che nella loro molecola contengono più di un azogruppo; e così mi è stato possibile pervenire ai prodotti:

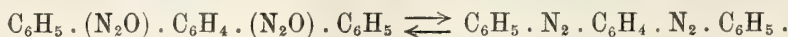
$$C_6H_5 \,.\, (N_2O) \,.\, C_6H_4 \,.\, (N_2O) \,.\, C_6H_5$$
$$C_6H_5 \,.\, (N_2O) \,.\, C_6H_4 \,.\, (N_2O) \,.\, C_6H_4 \,.\, (N_2O) \,.\, C_6H_5\,,$$

che rappresentano i primi poliazossicomposti finora conosciuti.

Questa seconda Nota si riferisce ad esperienze che io ho eseguite sopra la prima di queste due sostanze, il bisazossibenzolo, allo scopo di stabilire in modo rigoroso che ad essa realmente spetta la struttura che io le ho assegnata, non solo, ma anche per studiare il suo comportamento rispetto ai varî reattivi, come già prima avevo fatto per il caso dei monoazossicomposti

Naturalmente trattandosi di prodotti molto più complicati di quelli che finora vennero presi in esame, *a priori* non si poteva escludere che a parità di composizione, il bisazossibenzolo possedesse anche una struttura diversa di quella che io gli ho attribuita. E perciò ho incominciato dal vedere, come ho già fatto per i termini più semplici, se per riduzione nelle condizioni opportune esso fornisse di nuovo il bisazobenzolo di Mills (²):

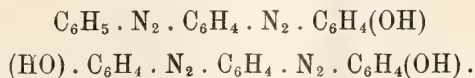
$$C_6H_5 \,.\, (N_2O) \,.\, C_6H_4 \,.\, (N_2O) \,.\, C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_4 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_5\,,$$

da cui sono partito.

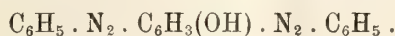
L'esperienza è stata favorevole, la riduzione procede in modo netto e perciò al bisazossibenzolo spetta realmente la struttura che fin da principio io gli aveva assegnata. Ciò fa vedere inoltre che la reazione è invertibile:

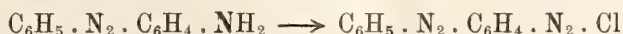
$$C_6H_5 \,.\, (N_2O) \,.\, C_6H_4 \,.\, (N_2O) \,.\, C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_4 \,.\, N_2 \,.\, C_6H_5\,.$$

(¹) Nota I, questi Rendiconti, vol. XXII (1913), 1° sem., pag. 356.

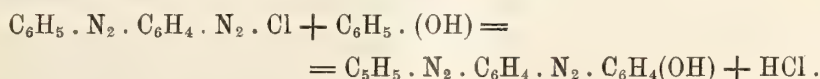
(²) Journal of the Chemical Society, *67* (1895), pag. 929.

Nella prima Nota ho altresì accennato che il bisazossibenzolo, per azione dell'acido solforico concentrato a 100°, si trasforma facilmente in due prodotti, entrambi solubili negli alcali con colorazione rossa, ai quali io aveva assegnato rispettivamente la struttura:

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4(OH)$$
$$(HO) . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4(OH) .$$

Siccome il secondo si forma in quantità assai piccola ed è quasi insolubile in tutti i solventi, non ho potuto sottoporlo finora ad un esame più approfondito e perciò ho dovuto limitarmi allo studio del primo, tanto più che non si poteva escludere l'altra forma isomera egualmente possibile:

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_3(OH) . N_2 . C_6H_5 .$$

A tale scopo ne ho fatta la sintesi e sono arrivato all'identico prodotto diazotando l'amminoazobenzolo in presenza di acido cloridrico:

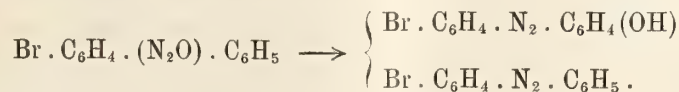
$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . NH_2 \longrightarrow C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . Cl$$

e successivamente trattando il prodotto con fenolo:

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . Cl + C_6H_5 . (OH) =$$
$$= C_5H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4(OH) + HCl .$$

L'ossidrile si trova, come sempre, in posizione para e perciò la struttura del nuovo composto rimane fissata con tutta sicurezza. L'ossiazocomposto fornisce facilmente un etere etilico

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4 . (O C_2H_5) ,$$

che fonde a 138° e che presenta i caratteri delle sostanze che dànno i così detti cristalli liquidi.

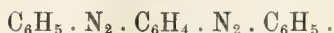
In questo caso perciò la trasformazione di Wallach è accompagnata in parte, come si vede, anche da un processo di riduzione, nello stesso modo che per azione dell'acido solforico concentrato sopra i due p-bromoazossibenzoli, assieme al p-bromoossiazobenzolo si forma anche l'azocomposto che contiene un atomo di ossigeno in meno [1]:

$$Br . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_5 \longrightarrow \begin{cases} Br . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4(OH) \\ Br . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5 . \end{cases}$$

In modo ben diverso però procede la reazione quaado invece di far reagire l'acido solforico sopra il bisazossibenzolo (p. f. 155°) alla temperatura di 100°, si operi a 0°, vale a dire raffreddando accuratamente con ghiaccio.

[1] Angeli e Valori, questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., pag. 165.

Limitando la durata a pochi minuti, il prodotto rimane inalterato, ma prolungando l'azione a qualche ora, la sostanza di partenza scomparisce del tutto e si ottengono altri prodotti, due insolubili negli alcali, entrambi giallo-aranciati ed un terzo colorato in rosso facilmente solubile nella soda con intensa colorazione rosso-bruna.

I due primi vengono trattati con benzolo in cui sono molto solubili, specialmente a caldo; il meno solubile si presenta in lamine splendenti, giallo-aranciate e che fondono a 168°; all'analisi dimostrò essere un isomero del bisazossibenzolo di partenza (155°) e per riduzione con amalgama di alluminio conduce del pari all'identico bisazobenzolo di Mills:

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5 .$$

L'acido solforico a 0° lo lascia inalterato; operando a 100° invece fornisce gli stessi prodotti che si hanno dall'isomero che fonde a 155°. Con bromo a freddo rimane inalterato; riscaldando fornisce piccola quantità di un derivato polibromurato.

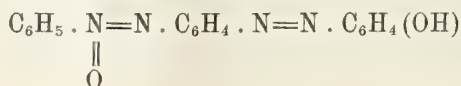
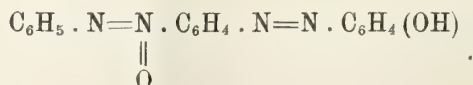
Nel benzolo da cui venne separata questa sostanza rimane, come ho detto, un prodotto più solubile che viene purificato prima da alcool e poi da ligroina. Ha l'aspetto del precedente isomero, ma la sua tinta tende maggiormente verso l'aranciato e fonde più basso, a 148°. Si forma in quantità assai piccola e perciò finora non ho potuto studiarlo ulteriormente. Nemmeno esso viene modificato dall'acido solforico a 0°, a differenza dell'isomero che fonde a 155°.

Il prodotto solubile negli alcali costituisce una polvere cristallina colorata in rosso, ma senza riflessi metallici.

Fonde a 203° e fornisce un derivato monobenzoilico ed un etere monoetilico. È un nuovo isomero delle sostanze precedenti ma esso deve contenere un ossidrile e perciò è molto probabile che rappresenti un prodotto della trasposizione di Wallach compiuta solo per metà, cui spetta forse l'una o l'altra delle due forme:

$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}N . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4(OH)$$

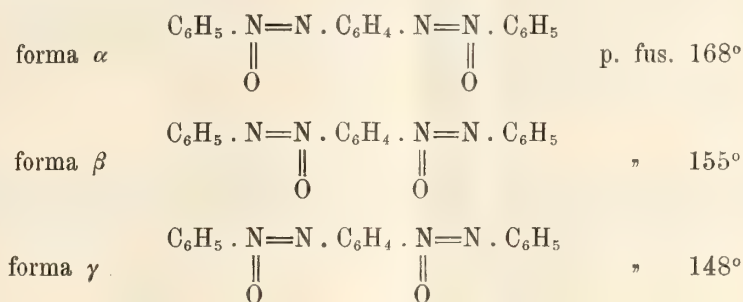
ovvero:

$$C_6H_5 . N{=}\underset{\underset{O}{\|}}{N} . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4(OH) .$$

Come ho accennato nella Nota precedente il bisazossibenzolo (155°) per azione del bromo dà facilmente un bibromoderivato che fonde a 230°; invece l'isomero che fonde a 168°, a parità di condizioni, rimane in gran parte inalterato all'azione di questo reattivo.

Perciò, tenendo conto di quanto ho esposto nelle precedenti comunicazioni [1] ai tre prodotti isomeri da me ottenuti e che precisamente corrisponderebbero a quelli preveduti dalla teoria, con molta probabilità saranno da assegnarsi le formole:

$$\text{forma } \alpha \quad \begin{array}{ccccccccccccc} C_6H_5 & . & N & = & N & . & C_6H_4 & . & N & = & N & . & C_6H_5 \\ & & \| & & & & & & & & \| & & \\ & & O & & & & & & & & O & & \end{array} \quad \text{p. fus. } 168^{\circ}$$

$$\text{forma } \beta \quad \begin{array}{ccccccccccccc} C_6H_5 & . & N & = & N & . & C_6H_4 & . & N & = & N & . & C_6H_5 \\ & & & & \| & & & & \| & & & & \\ & & & & O & & & & O & & & & \end{array} \quad \text{"} \quad 155^{\circ}$$

$$\text{forma } \gamma \quad \begin{array}{ccccccccccccc} C_6H_5 & . & N & = & N & . & C_6H_4 & . & N & = & N & . & C_6H_5 \\ & & \| & & & & & & \| & & & & \\ & & O & & & & & & O & & & & \end{array} \quad \text{"} \quad 148^{\circ}$$

che in vista delle grandi difficoltà che presenta questo genere di studî, io naturalmente comunico con tutto riserbo.

Parte sperimentale.

Riduzione del bisazossibenzolo (p. f. 155°) — Grammi 1 di bisazossibenzolo si sciolgono in circa 300 c. c. di etere bollente, essendo assai poco solubile, ed il liquido si versa sopra un eccesso di amalgama di alluminio, preparata secondo le prescrizioni di W. Wislicenus. La riduzione procede molto vivace, dopo circa mezz'ora si filtra ed al liquido limpido si aggiunge a piccole porzioni per volta dell'ossido di mercurio preparato di recente e secco, fino a che questo più non viene ridotto. Il liquido, dapprima giallognolo, diventa rosso e per evaporazione del solvente rimane il bisazobenzolo che viene ricristallizzato una volta da alcool bollente. Si ottengono laminette rosse, che fondono a 168°, del tutto identiche al prodotto di Mills.
gr. 0,1382 di sostanza diedero c. c. 23,3 di azoto a 17° e 753 mm.

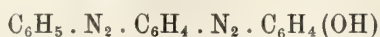
	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{14}N_4$
N	19,66	19,58

Sintesi del p-ossibisazobenzolo. — Siccome il p-amminoazobenzolo fornisce un cloridrato pochissimo solubile in acqua, così ho dovuto operare in soluzione acetica.

Alla soluzione di 2 gr. di p-amminoazobenzolo in 30 c. c. di acido acetico glaciale vennero aggiunti 10 c. c. di acido cloridrico fumante; si separa tosto una parte del cloridrato e nel liquido raffreddato con ghiaccio si versano poco per volta gr. 0,7 di nitrito sodico, sciolto in pochissima acqua.

(1) Questi Rendiconti, vol. XXII (1913), 1° sem., pag. 282.

In tal modo i cristalli del cloridrato man mano scompariscono ed il liquido fortemente colorato in rosso finisce col diventare limpido. Dopo 10 minuti si aggiunge alla soluzione del diazocomposto 1 grammo di fenolo sciolto in poco acido acetico e dopo altri 10 minuti si sovrasatura prima con acetato e successivamente con carbonato sodico. Si separa così un prodotto giallognolo che venne lavato con acqua, asciugato e poi cristallizzato da benzolo. È identico al prodotto che fonde a 185°,

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4(OH)$$

avuto dal bisazossibenzolo (155°) per mezzo della trasposizione di Wallach.
gr. 0,1648 di sostanza diedero c. c. 26,3 di azoto a 16° e 752 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{14}N_4O$
N	18,66	18,54

La sua struttura perciò rimane stabilita con tutta sicurezza. Bollito in soluzione di alcool assoluto, in presenza della quantità calcolata di etilato sodico e ioduro di etile, fornisce facilmente il *derivato etilico*, che purificato da benzolo si presenta in laminette rosse, splendenti che fondono a 138° in un liquido torbido; poi si rapprende di nuovo e solamente verso 210° diventa limpido.
gr. 0,1563 di sostanza diedero c. c. 23 di azoto a 20°,5 e 747 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{18}N_4O$
N	16,82	16,97

Azione dell'acido solforico a 0° *sopra sopra il bisazossibenzolo* (155°). Il bisazossibenzolo viene sciolto a piccole porzioni in acido solforico concentrato e raffreddato accuratamente con ghiaccio; per ogni grammo dell'azossicomposto si prendono circa 10 c. c. di acido.

Il liquido si colora in rosso bruno, e dopo un intervallo di 5-6 ore (avvertendo di mantenere sempre in ghiaccio) lo si versa sopra del ghiaccio frantumato ed agitando continuamente; in tal modo si separa una massa violacea (un solfato?) che per successivi lavaggi con acqua si trasforma in una polvere giallognola, cristallina. Il prodotto così ottenuto viene trattato con soda molto diluita; una parte si scioglie con colorazione rossa intensa, mentre rimane indisciolta una polvere gialla cristallina. Siccome per filtrazione si separano male è preferibile riscaldare per una mezz'ora il liquido a b. m. e poi lasciar riposare fino al domani; in tal modo la parte gialla insolubile si deposita sul fondo della bevuta sotto forma di uno strato abbastanza compatto e per mezzo di un sifone si separa facilmente il liquido limpido sovrastante. Quest'ultimo si acidifica con acido solforico diluito, il quale determina la separazione di una massa verdognola che viene accuratamente lavata con acqua, asciugata a 100° e poi ricristallizzata da benzolo

bollente. Si ottengono così cristallini di un bel rosso rubino che fondono a 203° e che si sciolgono negli alcali con colorazione rossa.

È un isomero del prodotto di partenza, ma a differenza di questo contiene un ossidrile.

gr. 0,1441 di sostanza diedero c. c. 21,9 di azoto a 17°,5 e 746 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{14}N_4O_2$
N	17,51	17,61

Derivato monobenzoilico. — La sostanza venne sciolta in soda al 10 % e trattata con cloruro di benzoile nel solito modo. Il prodotto viene purificato da benzolo, da cui si separa in cristalli gialli che fondono a 178°.

gr. 0,1550 di sostanza diedero c. c. 17,6 di azoto a 17°,5 e 744 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{25}H_{18}N_4O_3$
N	13,07	13,27

Derivato monoetilico. — Con etilato sodico e ioduro di etile in soluzione alcoolica, per ebollizione di qualche ora, fornisce un derivato monoetilico che si presenta, ricristallizzato da benzolo, in prismi aranciati che fondono a 142° in un liquido torbido che verso 180° diventa limpido: anche qui probabilmente si tratta dei cosiddetti cristalli liquidi.

gr. 0,1455 di sostanza diedero c. c. 20,8 di azoto a 22° e 747 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{20}H_{18}N_4O_2$
N	16,26	16,19

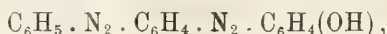
La polvere gialla che rimane indisciolta nell'alcool viene raccolta su filtro e lavata dapprima con soda diluitissima e poi con acqua fino a che il liquido passa incoloro. Infine si asciuga a b. m. e quindi si ricristallizza più volte da benzolo, nel quale a caldo è molto solubile. Si ottengono così lamine splendenti, giallo-aranciate che fondono a 168°.

gr. 0,1918 di sostanza diedero gr. 0,4785 di CO_2 e gr. 0,0787 di H_2O,
gr. 0,1411 di sostanza diedero c. c. 21,5 di azoto a 751 mm. e 14°,5.

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{14}N_4O_2$
C	68,04	67,92
H	4,60	4,40
N	17,88	17,61

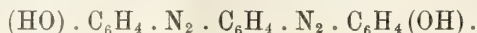
È perciò un isomero del bisazossibenzolo che fonde a 155° (il quale si presenta in lamine gialle, che rassomigliano al iodoformio); ma a differenza di questo non reagisce con bromo a freddo e nemmeno viene modificato dall'acido solforico a 0°. Riscaldato invece con questo reattivo per circa un'ora a 100° dà un liquido intensamente colorato in violetto dal quale

nel modo detto più volte si ricava l'ossiazoderivato che fonde a 185°, identico a quello avuto dall'isomero che fonde a 155°:

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4(OH) ,$$

e che venne come al solito purificato da benzolo.
gr. 0,1442 di sostanza diedero c. c. 23,6 di azoto a 23°,5 e 748 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{14}N_4O$
N	18,55	18,54

Rimane indisciolta in benzolo la solita polvere nera, solubile negli alcali con colorazione rossa, probabilmente il biossiderivato:

$$(HO) . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_4(OH) .$$

Ridotto in soluzione eterea con amalgama di alluminio, come si è fatto per il precedente isomero, e successivamente ossidando con ossido di mercurio, fornisce del pari il bisazobenzolo di Mills,

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_5$$

che per caso fonde anche alla stessa temperatura, ma però è colorato in rosso.
gr. 0,1488 di sostanza diedero c. c. 25,4 di azoto a 23°,3 e 755 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{14}N_4$
N	19,54	19,58

Il benzolo da cui venne separato il bisazossicomposto che fonde a 168° viene evaporato ed il residuo ricristallizzato da alcool; si separa di nuovo prodotto che fonde a 168° e nelle acque madri rimane in piccola quantità una sostanza più solubile che alla fine viene ricristallizzata un paio di volte da ligroina (100-110°). Si ottengono così laminette splendenti, che fondono a 148°, ma il cui colore tende ancora più all'aranciato del prodotto che fonde a 168°.
gr. 0,0997 di sostanza diedero c. c. 15,7 d'azoto a 24° e 750 mm.

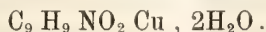
	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{14}N_4O_2$
N	17,86	17,61

L'acido solforico concentrato a 0° non lo altera e per riduzione nel solito modo fornisce a sua volta il bisazobenzolo di Mills. Si tratta quindi con tutta probabilità di un terzo bisazossibenzolo, ma la quantità di cui potevo disporre non mi ha permesso di studiarlo ulteriormente.

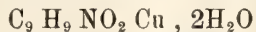
Ringrazio i dottori Luigi Alessandri e Bruno Valori che mi sono stati di valido aiuto anche nell'esecuzione delle presenti ricerche.

Chimica. — *Ancora due parole al prof. L. Balbiano.* Nota del Socio A. Angeli.

Il prof. L. Balbiano, a proposito di alcuni appunti che io aveva fatto ad esperienze sue (novembre 1911) [1] mi ha risposto con qualche ritardo (marzo 1912) [2] perchè, dice lui, ha voluto corredare la sua risposta con i necessarî fatti sperimentali. E nella sua Nota infatti si trovano riportati i dati analitici che riguardano il composto ramico da lui ottenuto dal fenilacetone, determinati con quella esattezza e scupolosità che sono in lui abituali e che lo portano ad affermare: *da questi dati mi ritengo autorizzato a concludere che il sale ramico è rappresentato dalla formola*

$$C_9\,H_9\,NO_2\,Cu\;,\;2H_2O\,.$$

Ciò lo portava, come conseguenza logica, anche ad escludere la presenza, da me affermata, dell'acido benzoidrossammico, aggiungendo che si tratta puramente di una mia supposizione, non corredata da fatti sperimentali quantitativi.

Sebbene le asserzioni del prof. Balbiano sieno ben determinate e recise, io ho egualmente giudicato opportuno di ripetere le esperienze sue, apportando loro però quelle modificazioni che il più elementare buon senso mi suggeriva. Ed il riassunto di queste ricerche (maggio 1912) si trova esposto nella Nota successiva [3], dalla quale risulta che *il sale*

$$C_9\,H_9\,NO_2\,Cu\;,\;2H_2O$$

del prof. Balbiano è costituito da un miscuglio di sali.

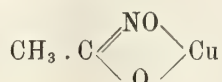
Sembra però che nemmeno il prof. Balbiano sia rimasto persuaso di quanto io aveva trovato e perciò egli a sua volta ha stimato conveniente di ripetere le esperienze mie, seguendo però le mie prescrizioni; ne risultò che non solo si tratta di un miscuglio di sali di rame, ma che nemmeno reggono più le due molecole di acqua di cristallizzazione che egli giudicò opportuno di incorporare al suo prodotto, giacchè egli stesso conclude (maggio 1913) [4]: *devo però modificare l'interpretazione attribuendo ad acqua di composizione di una parte dei sali costituenti la miscela quella che si ritenne acqua di cristallizzazione.* Non solo ma riconosce che in al-

[1] Questi Rendiconti, vol. XX (1911), 2° sem., 445.
[2] Ibid. vol. XXI (1912), 1° sem., 389.
[3] Ibid. vol. XXI (1912), 1° sem., 622.
[4] Questi Rendiconti, vol. XXII (1913), 1° sem., 575.

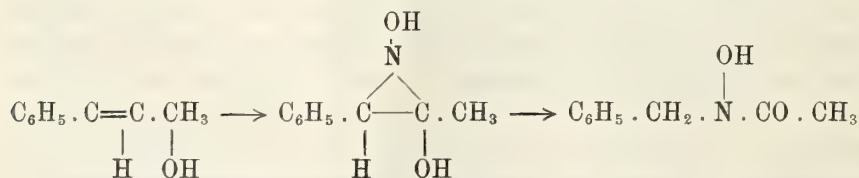
cuni casi i $^2/_3$ del miscuglio dei sali di rame è formato dall'acetilbenzilidrossilammina, da me isolata e caratterizzata!

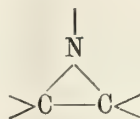
Dopo una ritrattazione di questo genere ognuno comprende che io non avrei altro da aggiungere, se un nuovo dubbio non fosse sôrto nella mente del prof. Balbiano.

Trattanto infatti con acqua il miscuglio di acidi greggi avuti dal suo sale per azione dell'acido solforico diluito, il prof. Balbiano ottenne un prodotto che fonde a 85-90°, il quale con acetato di rame dà un sale che contiene il 27,6 % di metallo, vale a dire una quantità molto superiore a quella richiesta dall'acido benzidrossammico e dalla acetilbenzilidrossilammina. Subito però si capisce che il nuovo imbroglio del prof. Balbiano è senza dubbio dovuto al fatto che egli ha analizzato nuovamente un miscuglio; è noto infatti che anche l'acido benzidrossammico è solubile in acqua e che qui si tratta di questo acido mescolato ad un altro che fonde più basso: con tutta probabilità l'acido acetoidrossammico che secco sopra acido solforico fonde a 88° e che proviene dal fenilacetone in modo analogo all'acido benzidrossammico. Il suo sale di rame (¹):

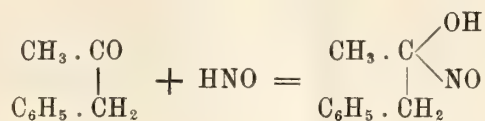
$$CH_3 . C \begin{matrix} \diagup NO \diagdown \\ \diagdown\ O\ \diagup \end{matrix} Cu$$

contiene il 46,5 % di metallo e perciò è facile comprendere come un miscuglio dei due sali di rame, quello dell' acido benzidrossammico (che ne contiene il 18,9 %) e quello dell'acido acetoidrossammico possa essere in pieno accordo con le esatte determinazioni quantitative del prof. Balbiano, senza aver bisogno di ricorrere alle costruzioni grafiche di cui è corredata la sua Nota.

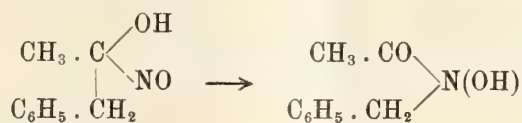
Devo toccare un altro punto ancora. Il prof. Balbiano quando vuole spiegare la formazione dell'acetilbenzilidrossilammina, dice che non ci vorrà gran perspicacia nel lettore per rilevare la derivazione dei tre composti:

$$\underset{\substack{| \quad\ \ | \\ H \quad OH}}{C_6H_5 . C{=}C . CH_3} \longrightarrow \underset{\substack{| \quad\ \ | \\ H \quad OH}}{C_6H_5 . \overset{\substack{OH \\ N \\ \diagup \diagdown}}{C{-}C} . CH_3} \longrightarrow C_6H_5 . CH_2 . \overset{\substack{OH \\ |}}{N} . CO . CH_3$$

Forse sarà perchè io non possiedo la perspicacia cui egli allude, ma confesso che il termine ipotetico di mezzo che egli tira in ballo non mi persuade affatto, giacchè esso contiene uno di quelli anelli:

$$\overset{\substack{| \\ N \\ \diagup \diagdown}}{>C{-}C<}$$

(¹) Gazzetta Chimica, vol. XXXI (1901), parte 2ª, 92.

la cui esistenza non venne finora constatata con sicurezza. Io invece preferirei ammettere che in una prima fase il nitrossile si addizioni al carbonile, come è stato dimostrato da O. Baudisch [1] per altri casi:

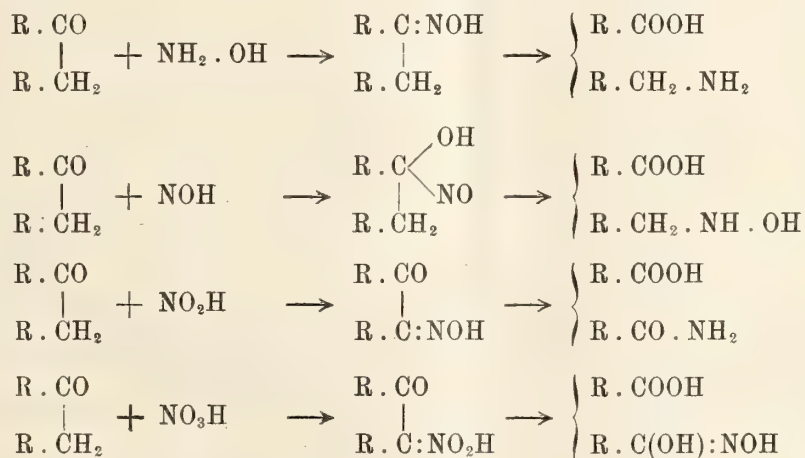
$$\begin{array}{c} CH_3 . CO \\ | \\ C_6H_5 . CH_2 \end{array} + HNO = \begin{array}{c} CH_3 . C\begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown NO \end{smallmatrix} \\ | \\ C_6H_5 . CH_2 \end{array}$$

e che sia appunto questo termine che si isomerizza in seguito ad una trasposizione analoga a quella di Beckmann per le ossime:

$$\begin{array}{c} CH_3 . C\begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown NO \end{smallmatrix} \\ | \\ C_6H_5 . CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 . CO \diagdown \\ C_6H_5 . CH_2 \diagup \end{array} N(OH)$$

Per meglio porre in rilievo queste analogie, dirò che idrossilammina e nitrossile reagiscono col gruppo carbonilico, mentre invece l'acido nitroso e l'acido nitrico (nitrato di etile in presenza di etilato sodico, secondo quanto a suo tempo io ho proposto) reagiscono col metilene. E rappresentando le sostanze che dapprima si formano, e successivamente i loro prodotti di scissione, avremo il seguente schema che meglio pone in rilievo le analogie in parola:

$$\begin{array}{c} R . CO \\ | \\ R . CH_2 \end{array} + NH_2 . OH \longrightarrow \begin{array}{c} R . C:NOH \\ | \\ R . CH_2 \end{array} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} R . COOH \\ R . CH_2 . NH_2 \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{c} R . CO \\ | \\ R . CH_2 \end{array} + NOH \longrightarrow \begin{array}{c} R . C\begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown NO \end{smallmatrix} \\ | \\ R . CH_2 \end{array} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} R . COOH \\ R . CH_2 . NH . OH \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{c} R . CO \\ | \\ R . CH_2 \end{array} + NO_2H \longrightarrow \begin{array}{c} R . CO \\ | \\ R . C:NOH \end{array} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} R . COOH \\ R . CO . NH_2 \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{c} R . CO \\ | \\ R . CH_2 \end{array} + NO_3H \longrightarrow \begin{array}{c} R . CO \\ | \\ R . C:NO_2H \end{array} \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} R . COOH \\ R . C(OH):NOH \end{array} \right.$$

In ogni caso si forma lo stesso acido assieme ai prodotti di successiva ossidazione dell'ammina.

E fu basandomi sopra queste considerazioni che io ho trovato che la acetilbenzilidrossilammina da me isolata dal miscuglio di sali del prof. Bal-

[1] Berliner Berichte, *45* (1912), 1775.

biano, si forma con rendimento molto migliore quando si operi con etilato sodico ed alcool assoluto. L'azione del nitrato di etile in presenza di etilato sodico sopra il fenilacetone è stata studiata da L. Alessandri e da me ancora lo scorso anno.

Per oggi non aggiungo altro; voglio solamente avvertire il prof. Balbiano che prima di dare certi consigli che non hanno da fare con la chimica, bisogna essere ben sicuri di avere realmente esposti i fatti come stanno, vale a dire di avere detta tutta la verità, ciò che il prof. Balbiano ha dimenticato di fare, oppure l'ha fatto a modo suo. Egli dice infatti che se il prof. Angeli « mi avesse usata la cortesia di farmi leggere la sua Nota prima della stampa, come ho ritenuto doveroso farlo io per la risposta alla sua prima Nota, si sarebbe risparmiato un atto che non è certamente indicato nelle buone regole di monsignor Della Casa ».

No, prof. Balbiano, le cose non stanno in questi termini: la prima Nota che egli ha scritta, nel settembre 1911 [1] era solo in apparenza rivolta contro il suo collaboratore dott. Paolini, mentre in realtà era diretta contro di me, allo scopo di screditare la reazione mia, che egli non ha saputo applicare, e perciò dare esclusivamente ad essa la colpa di tutti gli errori nei quali egli è successivamente caduto. E proprio questa Nota egli l'ha fatta stampare senza prima farmela leggere, vale a dire senza usarmi quella tale cortesia che egli avrebbe pretesa in seguito da me e perciò io gli ho respinto senz'altro il manoscritto della sua seconda Nota (maggio 1912) [2] che egli, non so per quale ragione, aveva creduto opportuno stavolta di inviarmi.

Le cose stanno così e non altrimenti, e perciò la verità prima di tutto. Vero è invece, e qui lo ripeto per la terza volta, che appena apparso il suo lavoro (1906) io l'ho avvertito che le sue presunte aldeidi erano invece chetoni e precisamente identici a quelli che ancora due anni prima (1904) aveva descritti Wallach: se il prof. Balbiano non ha voluto allora tenere conto del mio avvertimento, saprà lui per quale ragione non l'ha fatto.

Ora poi, in mancanza di altro, vien fuori anche col dar la causa all'eccesso di alcali da lui impiegato, giacchè egli dice che le condizioni di alcalinità non sono precisate; ragioni, come ognun vede che fanno venire alla mente quello studente di pittura che per riprodurre una certa tinta del cielo chiedeva al suo maestro quanti grammi di biacca e quanti grammi di bleu di cobalto era necessario adoperare.

Anche la buona riuscita delle esperienze dipende dal buon senso di chi opera, di quel fattore che in verità non si può valutare in centimetri o grammi o secondi, ma senza del quale è molto facile, per adoperare una frase del prof. Balbiano, dar prova della propria inettitudine alla critica sperimentale.

[1] Questi Rendiconti, vol. XX (1911), 2° sem. 245.
[2] Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., 389.

Matematica. — *Sul calcolo della funzione di Green per le equazioni differenziali e integro-differenziali di tipo parabolico.* Nota di G. C. Evans (Houston, U. S. A.) presentata dal Socio V. Volterra.

Il prof. Hilbert ha esposto, nel suo recente libro sulle equazioni integrali (1), un bel metodo per trovare la funzione di Green per l'equazione differenziale di tipo ellittico $L(u)+\lambda u=0$, data quella per l'equazione $L(u)=0$. Questo metodo dà risultati interessanti, se è applicato ad equazioni di altri tipi. In questa Nota deduco la formola per la funzione di Green per l'equazione differenziale

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}-\frac{\partial u}{\partial t}=A(x\,,t)\,u(x\,,t) \tag{1}$$

e poi per l'equazione integro-differenziale

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}-\frac{\partial u}{\partial t}=\int_{t_x}^{t}A(x\,,t\,,\tau)\,u(x\,,\tau)\,d\tau\,, \tag{2}$$

in cui t_x sarà definito in seguito (2). La (2) si può generalizzare in più modi.

1. In primo luogo è necessario definire la funzione di Green. Considereremo un campo σ, indicandolo anche col simbolo $_{t_0}\sigma_{t_1}$, il cui contorno, chiamato dal prof. Levi *di seconda specie* (3), è composto delle linee $t=t_0$, $t=t_1$, $x=\xi_1(t)$, $x=\xi_2(t)$, ove le funzioni $\xi_1(t)$ e $\xi_2(t)$ sono, colle loro derivate del primo ordine, continue per $t_0\leq t\leq t_1$. Indicheremo questo contorno, senza la retta $t=t_1$, preso nel senso positivo, col simbolo $_{t_0}s_{t_1}$.

Diremo che una funzione $u(x\,,t)$ è regolare in $_{t_0}\sigma_{t_1}$, se $u(x\,,t)$ e $\dfrac{\partial u(x\,,t)}{\partial x}$ sono limitate e continue in σ, e $\dfrac{\partial^2 u(x\,,t)}{\partial x^2}$ e $\dfrac{\partial u(x\,,t)}{\partial t}$ sono continue fuorchè lungo certe linee distribuite in modo regolare, e integrabili $\left(\text{cioè tali che} \int \dfrac{\partial^2 u(x\,,t)}{\partial x^2}\,dx=\dfrac{\partial u(x\,,t)}{\partial x}\ \text{ecc.}\right)$.

(1) D. Hilbert, *Grundzüge einer allgemeinen theorie der linearen Integralgleichungen* [Lipsia, 1912], a pag. 63.

(2) Per questa equazione e per i relativi teoremi di esistenza vedi Evans: *The reduction of certain types of integro-differential equations*, cap. II [da pubblicarsi nelle Transactions of the American Mathematical Society]. Citeremo questa Memoria in seguito colla lettera α.

(3) E. E. Levi, *Sell'equazione del calore* [Annali di Matematica, 1908] a pag. 199. Citeremo questa Memoria in seguito colla lettera β.

La funzione di Green per l'equazione (1) sarà una funzione $G(x, t|x_1, t_1)$, soluzione dell'equazione aggiunta alla (1):

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial v}{\partial t} = A(x, t)\, v \tag{3}$$

tale che si abbia

$$G(x, t|x_1, t_1) = h_{0\frac{1}{2}}(x, t|x_1, t_1) + G'(x, t|x_1, t_1) \tag{3'}$$

in cui col prof. Levi (vedi β a pag. 201) poniamo

$$h_{\alpha\beta}(x, t|x_1, t_1) = \frac{(x_1 - x)^\alpha}{(t_1 - t)^\beta}\, e^{-\frac{(x_1 - x)^2}{4(t_1 - t)}} .$$

$G'(x, t|x_1, t_1)$ sarà una funzione regolare, la quale prenderà in modo continuo i valori

$$(3'') \quad \begin{aligned} &G'(x, t|x_1, t_1) = 0 && \text{lungo } t = t_1 \\ &G'(x, t|x_1, t_1) = -h_{0\frac{1}{2}}(x, t|x_1, t_1) && \text{lungo } x = \xi_1(t) \text{ e lungo } x = \xi_2(t), \end{aligned}$$

se (x_1, t_1) è dentro al campo σ, non sul contorno.

È facile dimostrare che la funzione G è univocamente determinata, e che, se esiste, si avrà

$$u(x_1, t_1) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{t_0 s\, t_1} u(x, t) \left\{ G(x, t|x_1, t_1)\, dx - \frac{\partial}{\partial x} G(x, t|x_1, t_1)\, dt \right\}, \tag{4}$$

purchè $u(x, t)$ sia soluzione regolare della (1), continua al contorno di σ.

2. Si è stabilito il fatto che, data una catena continua di valori lungo s, esiste una e una sola soluzione regolare dell'equazione (1) tale che prenda in modo continuo quei valori al contorno, purchè la funzione $A(x, t)$ sia limitata, continua, e abbia una derivata continua rispetto alla t [1], oppure sia limitata, continua e soddisfi alla condizione del Levi [2]. L'ultima ipotesi è la nostra. Questa soluzione soddisfa all'equazione integrale

$$u(x, t) = u'(x_1, t_1) + \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \iint_{t_0 \sigma\, t_1} A(x, t)\, g(x, t|x_1, t_1)\, u(x, t)\, d\sigma , \tag{5}$$

in cui $g(x, t|x_1, t_1)$ è funzione di Green per l'equazione $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial u}{\partial t} = 0$,

[1] W. H. Hurwitz, *Randwertaufgaben bei Systemen von linearen partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung* [Diss. Göttingen, 1910], a pag. 88. Vedi anche β, § 2, e α, cap. II.

[2] Vedi β a pag. 239, per questa condizione.

e $u'(x_1, t_1)$ è la soluzione di quell'equazione prendendo i dati valori sul contorno, e cioè

$$(5') \quad u'(x_1, t_1) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{t_0 s t_1} u(x, t) \left\{ g(x, t | x_1, t_1)\, dx - \frac{\partial}{\partial x} g(x, t | x_1, t_1)\, dt \right\}.$$

L'equazione (5) ha l'unica soluzione seguente:

$$(6) \qquad u(x_1, t_1) = u'(x_1, t_1) - \iint_{t_0 \sigma t_1} \gamma(x, t | x_1, t_1)\, u'(x, t)\, d\sigma,$$

in cui $\gamma(x, t | x_1, t_1)$ è la funzione associata (¹) alla funzione

$$\frac{A(x, t)}{2\sqrt{\pi}}\, g(x, t | x_1, t_1)$$

per mezzo della *relazione di Volterra* pel campo considerato (vedi α, cap. II):

$$(7) \qquad \gamma(x, t | x_1, t_1) + \frac{A(x, t)}{2\sqrt{\pi}}\, g(x, t | x_1, t_1) =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \iint_{t \sigma t_1} \gamma(x, t | \xi, \tau)\, A(\xi, \tau)\, g(\xi, \tau | x, t)\, d\sigma =$$

$$= \frac{A(x, t)}{2\sqrt{\pi}} \iint_{t \sigma t_1} g(x, t | \xi, \tau)\, \gamma(\xi, \tau | x_1, t_1)\, d\sigma .$$

Consideriamo ora la funzione

$$(8) \qquad -\frac{2\sqrt{\pi}}{A(x, t)}\, \gamma(x, t | x_1, t_1) = g(x, t | x_1, t_1) -$$

$$- \iint_{t \sigma t_1} g(x, t | \xi, \tau)\, \gamma(\xi, \tau | x_1, t_1)\, d\sigma .$$

Abbiamo il teorema:

Se $\gamma(x, t | x_1, t_1)$ *è la funzione associata a* $\frac{A(x, t)}{2\sqrt{\pi}}\, g(x, t | x_1, t_1)$ *per mezzo della relazione di Volterra* (7) *pel dato campo* σ, *allora la funzione di Green per l'equazione* (1) *è*

$$G(x, t | x_1, t_1) = -\frac{2\sqrt{\pi}}{A(x, t)}\, \gamma(x, t | x_1, t_1) .$$

(¹) È nucleo dell'equazione risolvente dell'equazione integrale di cui il nucleo è la funzione data.

3. Infatti, si dimostra facilmente che la funzione $\gamma(x, t|x_1, t_1)$ come funzione di x e t, purchè $(x, t) \neq (x_1, t_1)$, soddisfa alla condizione di E. Levi (vedi α cap. II, § 5). Ne segue, se poniamo $G = h_{0\frac{1}{2}} + G'$, in cui sia

$$G'(x, t|x_1, t_1) = g'(x, t|x_1, t_1) - \iint\limits_{t\sigma_{t_1}} g(x, t|\xi, \tau)\, \gamma(\xi, \tau|x_1, t_1)\, d\sigma,$$

che la $G'(x, t|x_1, t_1)$ è funzione regolare in x, t, purchè (x, t) sia dentro σ, non sul contorno. Per vedere ciò, è necessario solamente riguardare le formole esplicite per le derivate (¹). Inoltre si ha ovviamente dalla (8) che la $G'(x, t|x_1, t_1)$ soddisfa alle condizioni (3″), pel contorno.

Finalmente, se calcoleremo l'espressione differenziale $\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} + \frac{\partial G}{\partial t}$, avremo dalla (8) e dalle formole esplicite per le derivate

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} + \frac{\partial G}{\partial t} &= 0 - 2\sqrt{\pi}\, \gamma(x, t|x_1, t_1)\\ &= A(x, t)\, G(x, t|x_1, t_1),\end{aligned}$$

e quindi la $G(x, t|x_1, t_1)$ è la desiderata funzione di Green per l'equazione (1).

Nel solito modo si dimostra che $H(x, t|x_1, t_1) = G(x_1, t_1|x, t)$ è la funzione di Green per l'equazione aggiunta (3).

4. Consideriamo finalmente l'equazione integro-differenziale (2). Rispetto al campo σ assumiamo, oltre le condizioni specificate nel principio, che $\xi_1'(t)$ sia < 0 e $\xi_2'(t) > 0$ (²). Con (x, t_x) denotiamo quel punto del contorno di cui una coordinata è x. Rispetto alla $A(x, t, \tau)$, supponiamo che essa sia continua nelle tre variabili x, t, τ e soddisfi alla condizione del Levi, essendo (x, t) e (x, τ) punti dentro σ.

La soluzione della (2) determinata per mezzo di una catena continua di valori sul contorno ${}_{t_0}s_{t_1}$ si può scrivere come la soluzione dell'equazione integrale

$$u(x_1, t_1) = u'(x, t) + \iint\limits_{t_0\sigma_{t_1}} K(x, t|x_1, t_1)\, u(x, t)\, d\sigma, \tag{9}$$

essendo $u'(x_1, t_1)$ la funzione definita colla (5), e $K(x, t|x_1, t_1)$ la funzione

$$K(x, t|x_1, t_1) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_t^{t_1} g(x, t|x_1, t_1)\, A(x, \tau, t)\, d\tau. \tag{10}$$

(¹) Vedi β, § 22 Infatti, si deve far uso dell'analisi corrispondente per l'equazione aggiunta.

(²) Pel campo prima specificato si ha un'equazione integro-differenziale diversa, ma la generalizzazione non è difficile.

Quindi si ha

$$(10') \qquad u(x_1, t_1) = u'(x_1, t_1) - \iint\limits_{t_0 \sigma t_1} k(x, t | x_1, t_1)\, u'(x, t)\, d\sigma,$$

in cui $k(x, t | x_1, t_1)$ è determinata per mezzo della *relazione di Volterra* pel dato campo (vedi α, cap. II):

$$(11) \quad k(x, t | x_1, t_1) + K(x, t | x_1, t_1) = \iint\limits_{t \sigma t_1} k(x, t | \xi, \tau)\, K(\xi, \tau | x_1, t_1)\, d\sigma$$

$$= \iint\limits_{t \sigma t_1} K(x, t | \xi, \tau)\, k(\xi, \tau | x_1, t_1)\, d\sigma.$$

5. Formiamo ora la funzione

$$(12) \quad S(x, t | x_1, t_1) = g(x, t | x_1, t_1) - \iint\limits_{t \sigma t_1} g(x, t | \xi, \tau)\, k(\xi, \tau | x_1, t_1)\, d\sigma$$

che chiameremo *funzione di Green estesa* per l'equazione (2). Infatti, si dimostra facilmente che è regolare, e come si vede per mezzo della (11), è soluzione dell'equazione aggiunta seguente

$$(13) \qquad \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + \frac{\partial S}{\partial t} = \int_t^{t_1} S(x, \tau | x_1, t_1)\, A(x, \tau, t)\, d\tau,$$

e si può scrivere nella forma (3′), sotto le condizioni (3″).

Per mezzo di un cambiamento nell'ordine dell'integrazione analogo a quello per mezzo del quale si stabilisce la (13), abbiamo il fatto che

$$\iint\limits_{t_0 \sigma t_1} \Big\{ v(x, t) \int_{t_x}^{t} A(x, t, \tau)\, u(x, \tau)\, d\tau -$$

$$- u(x, t) \int_t^{t_1} A(x, \tau, t)\, v(x, \tau)\, d\tau \Big\}\, d\sigma = 0$$

purchè $u(x, t)$ e $v(x, t)$ siano funzioni limitate e continue.

Ne segue che, trasformando l'integrale doppio dell'espressione

$$v \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial u}{\partial t} \right) - u \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial v}{\partial t} \right)$$

nel solito modo, abbiamo il teorema seguente:

Se $S(x, t | x_1, t_1)$ *è la funzione di Green estesa per l'equazione* (2), *la funzione*

$$(14) \quad u(x_1, t_1) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int\limits_{t_0 s t_1} u(x, t) \Big\{ S(x, t | x_1, t_1)\, dx - \frac{\partial}{\partial x} S(x, t | x_1, t_1)\, dt \Big\}$$

è la soluzione della (1) *definita per mezzo della catena continua di valori* $u(x, t)$ *sul contorno* ${}_{t_0}s_{t_1}$.

6. Sono giunto alle formole per queste funzioni di Green (8) e (12), non col metodo esposto, che è simile a quello del Hilbert, ma con un cambiamento di variabili nelle formole per le soluzioni delle equazioni differenziali e integro-differenziali di tipo parabolico, cercando così di scriverle come integrali lineari (vedi la (4) e la (14)) invece di integrali doppí, come sono espresse le soluzioni già ottenute (vedi la (6) e la (10')).

Notisi che la funzione di Green estesa che abbiamo trovato per la (2) non è funzione di Green nel senso consueto, perchè l'espressione $\{v\mathrm{L}(u) - u\mathrm{M}(v)\}\, d\sigma$, in cui $\mathrm{L}(u)$ e $\mathrm{M}(v)$ sono le espressioni aggiunte integro-differenziali, non è differenziale esatta come nella teoria delle equazioni differenziali, ma si distingue da quella forma per mezzo di un termine il quale s'annulla solo quando viene integrato *sopra tutto il campo* σ. Nè si riduce per il metodo della moltiplicazione simbolica ad una funzione di Green, perchè in quel metodo, che s'applica alle equazioni integro-differenziali in cui la variabile di integrazione non comparisce fra quelle di differenziazione, si ha, colla moltiplicazione simbolica, ma non con quella ordinaria che $\eta\mathrm{L}(\xi) - \mathrm{M}(\eta)\,\xi = 0$. Ma d'altra parte la funzione data dalla (12) si esprime in forma *chiusa* per mezzo della funzione di Green per l'equazione differenziale, e le funzioni di Green simboliche non hanno apparentemente quel vantaggio.

Matematica. — *Sull'esistenza della soluzione, in problemi di calcolo delle variazioni.* Nota di Leonida Tonelli, presentata dal Socio S. Pincherle.

I teoremi che finora si conoscono, circa l'esistenza del minimo per l'integrale $\int_{\mathrm{C}} \mathrm{F}\, ds$, presuppongono tutti la condizione fondamentale dell'essere la F funzione costantemente positiva, non nulla. Si presentano però alcuni problemi per i quali l'ipotesi suddetta non risulta del tutto verificata, problemi cioè in cui la F, pur restando di segno costante, può anche annullarsi nel campo che si considera. Un caso particolare importante, in cui appunto si va incontro all'annullamento detto, viene studiato nella prima parte della presente Nota. E vi si dimostra l'esistenza del minimo se l'integrale è del tipo $\int f(y)\, ds$, con $f(y)$ funzione non negativa e non decrescente. Questa proposizione trova applicazione in molti problemi anche classici, come, per esempio, quello della superficie d'area minima generata dalla rotazione, intorno ad un asse, di una curva passante per due punti dati.

Nella seconda parte della Nota si prende in considerazione un'altra singolarità degli integrali da render minimi. In tutti i ragionamenti del metodo classico del calcolo delle variazioni, ed anche in quelli che siamo andati sviluppando nei nostri precedenti lavori, si suppone sempre che la funzione da integrare resti costantemente finita e continua. Possono peraltro presentarsi casi (anche comuni) in cui la finitezza della funzione integranda viene a mancare. Per convincersene, basta pensare al problema che ha dato origine al calcolo delle variazioni: a quello della brachistocrona di un punto pesante. Se ci si mette nell'ipotesi, che sembra la più semplice, del punto abbandonato con velocità iniziale nulla; si è condotti precisamente a render minimo l'integrale di una funzione che è infinito proprio nella posizione iniziale. Per problemi di questa natura dò un teorema d'esistenza (n. 5), sotto condizioni che facilmente si verificano.

1. Occorre premettere il

Lemma. — *Sia* G *una varietà di curve continue, rettificabili, date in un campo limitato. Se esistono due direzioni distinte, tali che ogni parallela all'una o all'altra contenga, di ciascuna curva della varietà, oltre a tratti continui, solo un numero di punti sempre minore di un numero fisso* K — *allora le curve della varietà hanno lunghezze tutte inferiori ad uno stesso numero, e la varietà è compatta* (1).

Si costruisca un parallelogramma che contenga in sè tutte le curve della varietà data e i cui lati abbiano le due direzioni di cui sopra. Siano a e b due suoi lati consecutivi, e se ne indichino le lunghezze con le stesse lettere. Considerata una qualunque curva C di G, si osservi che, per la sua rettificabilità e per un noto teorema di Cantor, è numerabile l'insieme J delle parallele ad uno qualunque dei lati a o b che ne contengono un tratto continuo (arco). Si inscriva arbitrariamente a C una poligonale P, il cui lato generico indicheremo con l. Se l non ha la direzione di b, una parallela qualunque a questo lato del parallelogramma o non l'incontra o l'incontra in un sol punto. Nel secondo caso, la retta considerata, se non appartiene a J, incontra certamente l'arco di C che corrisponde a l (e che ha gli stessi estremi) in almeno un punto non appartenente a tratti comuni alla retta ed alla curva. Ne viene che ogni retta parallela a b e non facente parte di J incontra P in un numero di punti isolati eventualmente nullo, ma sempre inferiore a K. E se ne deduce che, considerando i valori assoluti delle proiezioni dei lati di P su a, fatte nella direzione data da b, la loro somma resta inferiore a Ka, perchè nessun tratto del lato a può essere la proiezione di lati o parti di lati di P in numero uguale o superiore a K. Se infatti, così fosse, vi sarebbe, per la numerabilità di J una

(1) Per la definizione di insieme *compatto*, vedi M. Fréchet, *Sur quelques point du calcul fonctionnel* (Rend. Circ. mat. di Palermo, tom. XXII, 1906).

retta (anzi, infinite) parallela a b, non appartenente ad J, che incontrebbe P in un numero di punti isolati maggiore o eguale a K. Analogamente dicasi per le proiezioni su b, fatte nella direzione a. Se ne conclude che il perimetro di P è inferiore a $K(a+b)$, ed anche, essendo P arbitrariamente inscritto in C, che la lunghezza di C è pur essa inferiore a $K(a, b)$. Il lemma è così dimostrato.

2. Sia $f(y)$ una funzione finita e continua, sempre positiva o nulla, e non decrescente. Si considerino (per ora) un campo convesso A (tale cioè che il segmento determinato da due suoi punti qualunque giaccia ancora nel campo) ed una curva C arbitraria, continua, rettificabile, congiungente due punti P_0 e P_1, e appartenente per intero al campo A. Si inscriva nella C una poligonale π, in modo che si abbia

$$\left| \int_C f(y)\, ds - \int_\pi f(y)\, ds \right| < \varepsilon ,$$

con ε numero prefissato. π risulta appartenente al campo A. Si operi su π come segue. Si sopprima quella parte massima di π, che eventualmente congiungesse il primo suo vertice con un altro punto della parallela all'asse y passante per quel vertice stesso, e la si sostituisca col segmento rettilineo avente gli estremi del pezzo di poligonale soppresso. La nuova poligonale così risultante rende l'integrale della f minore di $\int_\pi f ds$. Su essa si operi come sulla π, passando al terzo vertice, oppure al secondo, se la poligonale coincidesse con π. Si operi ugualmente sull'altra poligonale risultante, relativamente al quinto vertice (oppure al quarto), e così via. Si giungerà, in tal modo, a sostituire la primitiva π con un'altra poligonale π', congiungente gli stessi punti P_0 e P_1, che soddisfa alla $\int_{\pi'} f ds \leq \int_\pi f ds$ (l'uguale sussistendo solo nel caso $\pi' \equiv \pi$) e per la quale si presenta questo fatto: ogni parallela all'asse y o non l'incontra affatto o l'incontra in un sol punto, oppure contiene un suo lato ed esso solo. Si ha poi

$$\int_{\pi'} f ds < \int_C f ds + \varepsilon .$$

Si sostituiscano ora le parti di π' che hanno ambedue gli estremi sulla parallela all'asse x condotta per P_0, e che rimangono tutte al di sopra di essa, coi segmenti rettilinei determinati dagli estremi stessi. Sulla nuova poligonale si operi come sulla π', ma relativamente alla parallela condotta per il terzo vertice (oppure per il secondo, se essa poligonale coincidesse con π'); e così via. Si giungerà ad una poligonale π'', congiungente P_0 e P_1, e soddisfacente a queste condizioni: α) $\int_{\pi''} f ds \leq \int_{\pi'} f ds < \int_C f ds + \varepsilon$;

β) ogni parallela all'uno o all'altro degli assi coordinati l'incontra in uno o due punti isolati al massimo, potendo eventualmente contenere anche un suo lato.

3. Quello che si è fatto nell'ipotesi del campo convesso, si può ripetere, con qualche maggiore complicazione, per un campo A qualsiasi, a connessione semplice o no, e avente un contorno composto di un numero finito di archi di curve, che per comodità supporremo analitiche. Allora ogni retta del piano conterrà, del contorno, eventualmente qualche arco ed un numero di punti isolati sempre inferiore ad un numero fisso; e presa una curva continua, rettificabile C del campo, congiungente, punti P_0 e P_1, e fissato un ε, sarà sempre possibile sostituire la C con altra curva C', pure del campo e congiungente gli stessi punti P_0 e P_1, in modo che: α) sia $\int_{C'} f ds < \int_C f ds + \varepsilon$; β) ogni parallela a l'uno o all'altro degli assi contenga di C' eventualmente degli archi e dei punti isolati, i quali ultimi in numero sempre inferiore ad un numero fisso (qualunque sia C e ε), dipendente solo dal contorno del campo.

4. Dopo ciò e giovandoci del lemma del n. 1, è facile stabilire l'esistenza del minimo per l'integrale della f nel campo A e per tutte le curve che congiungono i punti P_0 e P_1. Si scelga, infatti, una successione di curve $C_1, C_2, \dots, C_n, \dots$ della classe detta e tali che il limite, per $n = \infty$, di $\int_{C_n} f ds$ sia il limite inferiore dell'integrale della f nella classe stessa. Preso poi un qualsiasi numero ε, positivo, arbitrario, si determini una curva C'_n di A, che congiunga P_0 e P_1 e soddisfi alla disuguaglianza

$$\int_{C'_n} f ds < \int_{C_n} f ds + \frac{\varepsilon}{n},$$

ed alla condizione β) del numero precedente. È di conseguenza

$$\lim \int_{C'_n} f ds = \lim \int_{C_n} f ds,$$

e le C'_n ammettono (n. 1) una curva limite C, almeno. Ma, per essere $f(y) \geq 0$, l'integrale della f è una funzione semicontinua, inferiormente, della linea d'integrazione [1]. È dunque

$$\int_C f ds \leq \text{Min} \lim \int_{C'_n} f ds = \lim \int_{C_n} f ds,$$

[1] H. Lebesgue, *Intégral, Langueur, Aire,* n. 83 (Annali di Matem., 1902). Una proposizione più generale è questa: « Se: 1°) è sempre $F_1(x, y, x', y') \geq 0$, dove F_1 è l'invariante di Weierstrass della solita funzione F del calcolo delle variazioni; 2°) nei

donde $\int_C f ds = \lim \int_{C_n} f ds$; e la curva C dà il minimo cercato. Si ha così la proposizione:

Se nel campo A del n. 3, è $f(y) \geq 0$, con $f(y)$ funzione finita e continua non decrescente, allora, fra tutte le curve continue, rettificabili che congiungono due qualsiasi punti P_0 e P_1 di A, ve n'è sempre almeno una che rende minimo l'integrale $\int f ds$.

Questa curva, eccettuati al più i punti che ha sulla retta $f(y) = 0$, soddisfa all'equazione differenziale di Eulero in tutti i suoi archi *interni* al campo.

Il teorema precedente si applica, per esempio, alla ricerca del minimo dell'integrale $\int y ds$, al quale si è condotti nel problema della superficie di rivoluzione d'area minima.

5. Occupiamoci ora dell'altra questione cui abbiamo accennato nell'introduzione.

Sia la funzione $f(x, y)$ finita e continua e maggiore di zero in tutti i punti del campo limitato e chiuso B, ad eccezione di quelli di un certo insieme E, nei quali diventi infinita; e precisamente, il comportamento della f nell'intorno dei punti di E sia tale che, preso un punto qualunque P di quest'insieme e un numero M positivo, grande a piacere, si possa sempre corrispondentemente determinare un numero positivo ϱ in modo che sia, per ogni punto (xy) di B, non appartenente ad E e interno al cerchio (P, ϱ),

$$f(x, y) > M.$$

Consideriamo due punti qualsiasi P_0 e P_1 di B, appartenenti o no ad E, e l'insieme G delle curve C continue rettificabili di B che congiungono P_0 e P_1, che contengono di E al più un sottogruppo (che potrebbe eventualmente coincidere anche con E stesso) la cui misura lineare, contata dalla curva che si considera, sia nulla [1]; ed in modo anche che l'integrale

punti ove è $F_1 = 0$ è $F = 0$, identicamente per ogni valore di x' e y'; ed inoltre esiste per ognuno di tali punti un intorno in cui è sempre $F \geq 0$; allora l'integrale della F è funzione semicontinua inferiormente della linea d'integrazione ». Per la dimostrazione si procede in modo analogo a quello seguìto al n. 12 della mia Memoria, *Sul caso regolare del calcolo delle variazioni* (Rend. Circ. mat. di Palermo, 1913).

[1] Ciò significa che è possibile racchiudere il sottogruppo in un insieme finito o numerabile di archi della curva detta in modo che la somma delle lunghezze di tali archi sia minore di un numero arbitrariamente scelto.

$\int_C f(x, y)\, ds$ esista determinato e finito (adottiamo qui la definizione d'integrale del Lebesgue). Ci proponiamo di dimostrare che

fra tutte le curve di G *esiste il minimo per l'integrale* $\int_C f(x, y)\, ds$.

Sia i il limite inferiore per l'integrale sopra scritto in G, e $C_1, C_2, \ldots C_n, \ldots$ una successione di curve di G per le quali sia $\lim \int_{C_n} f\, ds = i$. L'insieme E è necessariamente chiuso. È perciò possibile determinare, corrispondentemente ad un numero positivo arbitrario M, un ϱ_M tale che la disuguaglianza $f > M$ sia verificata in tutti i punti interni a B, non di E, che appartengono ad almeno uno dei cerchi (P, ϱ_M), dove P è un elemento qualsiasi di E. Inoltre, per un noto teorema di Borel, è possibile scegliere un numero finito di punti di E: $P^{(1)}, P^{(2)}, \ldots P^{(r)}$, in modo che nei cerchi $(P^{(1)}, \varrho_M), \ldots (P^{(r)}, \varrho_M)$ siano contenuti tutti i punti di E. Nella porzione di B non interna a questi cerchi la $f(xy)$ è finita e continua e maggiore di zero: è quindi possibile determinare un numero $m > 0$ tale che in essa sia sempre $f > m$. Abbiamo perciò, poichè M lo si potrà sempre prendere maggiore di m, $\int_{C_n} f\, ds > m \int_{C_n} ds$,

$$\text{Mimlim} \int_{C_n} ds < \frac{i}{m} .$$

Risulta così che tutte le lunghezze delle C_n restano inferiori ad un numero fisso: le C_n formano dunque una varietà compatta ed è possibile estrarre fra esse un'altra successione $C'_1, C'_2, \ldots C'_n, \ldots$ tendente ad una curva limite C. Questa C sarà necessariamente rettificabile. Occorre mostrare che appartiene a G. L'insieme E' dei punti di E che si trovano su C ha una misura lineare, contata sulla C, nulla. Infatti, supposto il contrario e detta $\mu > 0$ la misura, risultando E' chiuso anch'esso, sarà possibile rinchiudere i punti di E' con un gruppo finito di archi α di C, le cui lunghezze abbiano una somma maggiore di μ, ma diversa da μ per quanto poco si vuole. Cosicchè in tutti i punti di B appartenenti ai cerchi di raggio $\frac{1}{2}\varrho_M$ ed aventi il centro sugli archi α, sarà $f > M$.

Indichiamo con $(\alpha, \frac{1}{2}\varrho_M)$ la regione formata da tutti questi punti. Indichiamo poi con α_n gli archi della curva C'_n che cadono interamente in $(\alpha, \frac{1}{2}\varrho_M)$, e con $\overline{\alpha}_n$ la somma delle loro lunghezze. È evidentemente, Mimlim $\overline{\alpha}_n > \mu$. Il contributo degli archi α_n in $\int_{C'_n} f\, ds$ è maggiore di $M\overline{\alpha}_n$, e quindi, da un certo n in poi, maggiore di $M\mu$. M è arbitrario, e se lo scegliamo in modo che sia $M > \frac{2i}{\mu}$, avremo che, da un certo indice n in poi, il contributo detto sarà maggiore di $2i$, e quindi: $\int_{C'_n} f\, ds > 2i$. Questo

è assurdo perchè la successione C'_n è scelta nella C_n, e l'integrale calcolato sulla C_n tende ad i. μ dunque è zero.

L'integrale $\int_C f\,ds$ esiste determinato e finito. Invero, diciamo β gli archi di C complementari di quelli α. Poichè le curve C'_n tendono alla C, è possibile porre fra C'_n e C una corrispondenza biunivoca, continua e ordinata, in maniera tale che il punto P'_n di C'_n che corrisponde ad un punto P di C, tenda a questo al crescere all'infinito di n. Allora, agli archi β verranno a corrispondere degli archi β_n su C'_n, i quali tenderanno ai β per $n=\infty$. Consideriamo un arco $\bar\beta$ e il suo corrispondente $\bar\beta_n$. Sul primo la f resta sempre finita e continua; possiamo perciò circondarlo con una regione nella quale la f seguiti sempre a restar tale. E poichè è $f>0$, avremo $\int_{\bar\beta} f\,ds \leq \text{Mimlim} \int_{\bar\beta_n} f\,ds$, ed anche sommando relativamente a tutti i β

$$\Sigma \int_{\bar\beta} f\,ds \leq \text{Mimlim}\, \Sigma \int_{\bar\beta_n} f\,ds .$$

Da ciò si deduce

$$\Sigma \int_{\bar\beta} f\,ds \leq \text{Mimlim} \int_{C'_n} f\,ds = i ,$$

ed anche, facendo tendere a zero la somma degli intervalli α, che esiste il limite di $\Sigma \int_{\bar\beta} f\,ds$, determinato e finito. Con ciò è dimostrata l'integrabilità della f sulla C. Questa curva appartiene così all'insieme G. Resta a mostrarsi che il suo integrale è uguale a i. Ma questo risulta subito dalla ultima disuguaglianza scritta, per essere l'integrale calcolato sulla C il limite di $\Sigma \int_{\bar\beta} f\,ds$, quando gli archi α tendono in somma a zero. Il teorema è dunque dimostrato.

Se la f nei punti nei quali è finita e continua ammette anche le derivate parziali prime, pure finite e continue, allora la curva minimum (che non è necessariamente unica), gode di questa proprietà: ogni suo arco interno a B e non contenente punti di E, soddisfa all'equazione differenziale di Eulero, relativa al problema qui considerato.

Nel caso della brachistocrona a velocità iniziale nulla, l'insieme E è formato da tutti i punti dell'asse x (se questo è orizzontale, e l'origine è nel punto iniziale del movimento). L'integrale da render minimo è $\int \frac{ds}{\sqrt{y}}$, e le condizioni del nostro teorema sono soddisfatte.

6. *Osservazione.* — Tutti i risultati dati precedentemente valgono anche se si sostituiscono le curve che congiungono due punti fissi con quelle che congiungono due date linee; ed ancora se si sostituiscono con le curve chiuse che circondano, per es. certi spazî lacunari.

Chimica. — *Sui composti di ferriurea* [1]. Nota di G. A. Barbieri, presentata dal Socio G. Ciamician.

W. J. Sell [2] ottenne nel 1882, per azione del cloruro di cromile sull'urea, il composto $Cr''' Cl (Cr_2 O_7) . 6CON_2H_4 . H_2O$ dal quale per doppio scambio preparò molti altri composti ben cristallizzati (nitrato, solfato, cloruro, bromuro, ioduro, carbonato ecc.) anch'essi corrispondenti alla formula generale $Cr X_3 . 6CON_2H_4$.

La costituzione di questi composti venne messa in chiaro soltanto nel 1902 da A. Werner [3]. Le sei molecole di urea sono, secondo Werner, coordinate attorno all'atomo di cromo così come le molecole di acqua negli aquosali di cromo e le molecole di ammoniaca nelle cromiammine. Le molecole di urea sarebbero legate al cromo per valenze secondarie di ossigeno e non di azoto e quindi i composti di cromiurea sarebbero da avvicinarsi più ai sali idrati che alle metallammine.

Questo modo di vedere ebbe una conferma nel fatto osservato dal Pfeiffer [4] che il cloruro di cromiurea può venir preparato facendo agire a caldo l'urea sulla soluzione di cloruro cromico cioè per diretta sostituzione di molecole di acqua con molecole di urea.

Per la stretta analogia che gli aquosali del ferro trivalente presentano con quelli del cromo mi parve logico pensare che il ferro potesse dare dei composti corrispondenti a quelli di cromiurea. Tali composti di ferro sono stati da me ottenuti. Essi presentano coi composti di cromiurea perfetta analogia chimica e cristallografica. Il perclorato di ferriurea è solubile allo stato solido e in ogni rapporto nel perclorato di cromiurea, e lo stesso va ripetuto per il cloruro, il nitrato, il permanganato, il bicromato.

La costituzione proposta per i sali di cromiurea è quindi da attribuirsi anche a quelli di ferriurea cioè bisogna ammettere in essi un complesso $[Fe(CON_2H_4)_6]$. Coll'esistenza di questo complesso sta in accordo il colore anormale che presentano i composti di ferriurea. Essi sono verdi-azzurri allo stato solido e in soluzione concentrata.

Le differenze che si notano tra i composti di ferriurea e quelli di cromiurea sono soltanto di ordine quantitativo. I primi si ottengono dai sali ferrici idrati spostando l'acqua con l'urea a freddo: i secondi si possono

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale dell'Università di Ferrara.
(2) Proc. Roy. Soc. 33 (1882) 267; 45 (1889), 321.
(3) Ann., 322 (1902), 296
(4) Ber., 36 (1903), 1926.

ottenere dai sali cromici idrati nello stesso modo ma soltanto con prolungato riscaldamento. Ciò prova a mio parere che l'acqua nei sali idrati di ferro è assai meno saldamente legata all'atomo metallico che non nei sali idrati di cromo.

Il complesso $[Fe(CON_2H_4)_6]$ è meno stabile del complesso $[Cr(CON_2H_4)_6]$ infatti le soluzioni diluite dei sali di ferriurea sono gialle, con ammoniaca dànno idrato ferrico anche a freddo e non si poterono ottenere col ferro composti corrispondenti all'idrato e al carbonato di cromiurea.

Perclorato di ferriurea
$[Fe(CON_2H_4)_6](ClO_4)_3$.

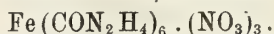
Si ottiene facilmente, perchè poco solubile, aggiungendo ad una soluzione di perclorato ferrico acida per acido perclorico una soluzione concentrata di urea, oppure aggiungendo alla soluzione di un composto di ferriurea molto solubile (cloruro, nitrato ecc.) una soluzione concentrata di perclorato sodico. È una polvere bianco-azzurrognola costituita di cristallini microscopici aghiformi, poco solubile in acqua a freddo, molto più solubile a caldo. Il perclorato ricristallizzato dall'acqua calda si presenta in cristalli di un verde-azzurro molto pallido.

Calcolato per $Fe(CON_2H_4)_6.(ClO_4)_3$		Trovato
Fe	7,82	7,68-7,85-7,92
N	23,53	23,25-23,41

Il perclorato di cromiurea non era stato descritto. Venne ottenuto trattando una soluzione di cloruro di cromiurea, preparato secondo Pfeiffer, con perclorato di sodio. È una polvere verde costituita di cristallini aghiformi, poco solubile in acqua a freddo, molto più a caldo. Ricristallizzato dall'acqua calda si ebbe in cristalli di un verde smeraldo.

Calcolato per $Cr(CON_2H_4)_6.(ClO_4)_3$		Trovato
Cr	7,33	7,54
N	23,66	23,31

Dalle miscele delle soluzioni calde dei due perclorati si ottengono per raffreddamento dei cristalli misti tanto più verdi quanto più la miscela è ricca in cromo.

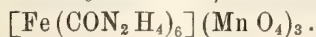
Nitrato di ferriurea
$Fe(CON_2H_4)_6.(NO_3)_3$.

In una soluzione concentrata di nitrato ferrico si introduce dell'urea in sostanza (6 mol. per un atomo di ferro) e si lascia cristallizzare la soluzione verdognola così ottenuta sull'acido solforico concentrato. Si formano

lentamente dei magnifici cristalli verde-azzurri, solubilissimi in acqua, un po' deliquescenti.

Calcolato per $Fe(CON_2H_4)_6.(NO_3)_3$		Trovato
Fe	9,27	9,32-9,28
N	34,93	34,72

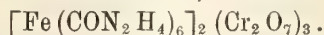
Il nitrato di ferriurea forma cristalli misti col nitrato di cromiurea.

Permanganato di ferriurea

$[Fe(CON_2H_4)_6](MnO_4)_3$.

Da una soluzione concentrata di nitrato di ferriurea per aggiunta di permanganato sodico pure in soluzione concentrata e in eccesso si ebbe un precipitato cristallino nero, solubile in acqua con colorazione violetta e, allo stato solido, nel perclorato di ferriurea e nel permanganato di cromiurea in ogni rapporto.

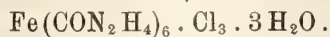
Calcolato per $Fe(CON_2H_4)_6.(MnO_4)_3$		Trovato
Fe	7,57	8,02
N	21,76	21,40

Bicromato di ferriurea

$[Fe(CON_2H_4)_6]_2(Cr_2O_7)_3$.

Si prepara aggiungendo ad una soluzione cencentrata di nitrato di ferriurea un eccesso di bicromato sodico in soluzione concentrata. Polvere cristallina giallo-aranciata: si altera alla luce diretta diventando verde.

	Calcolato per $[Fe(CON_2H_4)_6]_2(Cr_2O_7)_3$	Trovato
Fe	7,55	7,46
Cr	21,11	21,24
$Fe_2O_3 + 3Cr_2O_3$	41,64	41,76
N	22,72	22,44

Cloruro di ferriurea

$Fe(CON_2H_4)_6.Cl_3.3H_2O$.

Una soluzione molto concentrata di cloruro ferrico un po' acida per acido cloridrice quando venga addizionata di urea in ragione di sei molecole per un atomo di ferro dapprima cambia colore; da gialla diventa verdastra poi deposita una polvere cristallina bianca solubilissima. Questa seccata fra carta e poi nel vuoto sull'anidride fosforica diede all'analisi i seguenti risultati:

Calcolato per $Fe(CON_2H_4)_6.Cl_3$		Trovato
Fe	10,69	10,59
Cl	20,37	20,10
N	32,19	32,47

La polvere seccata fra carta perde sull'anidride fosforica nel vuoto 9,21 % di acqua: calcolato per $3\,H_2O$ 9,37 %.

Il cloruro di ferriurea forma soluzioni solide in tutti i rapporti col cloruro di cromiurea che pure cristallizza con tre molecole di acqua.

Bromuro di ferriurea

$$[Fe(CON_2H_4)_6]\,Br_3 \,.\, 3\,H_2O\,.$$

Una soluzione concentrata di bromuro ferrico per aggiunta di urea da rossa diventa verde e deposita una polvere cristallizzata bianco-verdognola estremamente solubile.

Calcolato per $Fe(CON_2 . H_4)_6 . Br_3 . 3\,H_2O$		Trovato
Fe	7,87	7,93
Br	33,79	33,49
N	23,69	23,32

Una soluzione concentrata di bromuro di ferriurea dà per aggiunta di bromo un precipitato cristallino giallo-bruno che separato e seccato fra carta perde bromo rapidamente. Si tratta evidentemente di un perbromuro meno stabile del perbromuro di cromiurea $Cr(CON_2H_4)_6 \,.\, Br_3 \,.\, 3\,Br_2$.

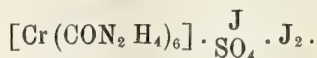
Nitrato-periodurо di ferriurea

$$[Fe(CON_2H_4)_6]\,{}^{J}_{(NO_3)_2} \,.\, J_2\,.$$

Se si aggiunge ad una soluzione concentrata di nitrato di ferriurea una soluzione concentrata di iodio in ioduro sodico (per ogni atomo di ferro sei molecole di ioduro e due atomi di iodio) si ha un precipitato cristallino rosso-bruno inalterabile all'aria costituito da prismi microscopici trasparenti.

Calcolato per $Fe(CON_2H_4)_6\,(NO_3)_2\,J \,.\, J_2$		Trovato
Fe	6,07	6,49-5,87-6,08
J	41,36	40,93
N	21,30	20,91

Il nitrato-perjoduro di cromiurea non è stato descritto. Si conosce un solfato perioduro che ha la formula

$$[Cr(CON_2H_4)_6] \,.\, {}^{J}_{SO_4} \,.\, J_2\,.$$

Mineralogia. — *Sulla cuspidina degli inclusi nel peperino dei Monti Albani* (1). Nota di F. Stella Starrabba, presentata dal Socio E. Struever.

I blocchi rigettati dai Vulcani Laziali ed inclusi nel peperino che ha tratto origine dalle esplosioni di questi sono, com'è noto, molto ricchi in specie minerali; questa ricchezza può ben paragonarsi con quella dei prodotti di simile natura che provengono dai tufi del Monte Somma e dei prodotti delle recenti esplosioni del Vesuvio; anzi, più si approfondiscono le indagini mineralogiche sulla regione Laziale, e meglio vengono colmandosi le lacune che finora si notano paragonando la serie delle varie specie note per i Vulcani Laziali con quella, ormai così numerosa e bene illustrata, del Somma-Vesuvio.

Devo alla cortesia del prof. Zambonini l'aver potuto recentemente studiare un interessante campione proveniente dal peperino d'Ariccia ed appartenente, ora, alla collezione dell'Istituto mineralogico dell'Università di Roma, che ha permesso, appunto, di annoverare fra i minerali dei Monti Albani una specie non ancora riscontratavi e già caratteristica, invece, pel Monte Somma, quale è la cuspidina.

Questo nuovo giacimento di cuspidina presenta un certo interesse, oltre che per la conoscenza dei prodotti dei vulcani Laziali, anche per il fatto che di tale minerale non si conoscono che due sole giaciture, e cioè: quella classica di Monte Somma e quella, nota solo da recente, ad opera di C. Palache (2), di Franklin-Furnace nello stato di New-Jersey (S. U. d'America).

Questa cuspidina, come quella del Monte Somma e quest'ultima di Ariccia, provengono tutte da calcari metamorfosati.

Il campione studiato consiste appunto in un frammento di blocco di calcare metamorfosato, incluso nel peperino e trovato in una cava dei dintorni di Ariccia (Parco Chigi).

È d'un colorito grigio-verdastro chiaro, mostra ad un esame superficiale una discreta abbondanza di calcite che forma, insieme con un pirosseno verde, granulare, la massa del campione; su questa risaltano numerosi individui d'idocrasio. Le dimensioni di questi ultimi sono notevoli, oscillando da mm. 2 a 10 e la loro composizione chimica deve variare sensibilmente da un punto all'altro del campione, come fan supporre la variabile trasparenza e la

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Palermo diretto dal prof. Ferruccio Zambonini.

(2) Ch. Palache, *Beitrag zur Mineralogie von Franklin-Furnace, N. J.* Zeitschr. f. Kryst., etc., 47°, 583.

colorazione incostante, passante dal giallo-miele al giallo-bruno scuro. È pure abbondante la mica in lamelle leggermente verdastre e diafane, disseminate nella massa di calcite e pirosseno.

Relativamente scarso, invece, è un granato verdastro in piccoli individui, con {110} predominante; qua e là infine si osservano fascetti d'un minerale fibroso, bianco, con splendore sericeo e che dai caratteri ottici, al microscopio, si è rivelato come wollastonite.

Il blocco è ricco di geodine, in massima parte riempite da calcite con wollastonite. Presso queste geodine si concentrano di preferenza gl'individui d'idocrasio isolati od in aggruppamenti; spesso anzi si nota che tendono a formare un primo rivestimento delle pareti delle cavità geodiche, nell'interno delle quali son venuti a disporsi, in seguito, gli altri minerali. Una di queste geodi, con un primo strato esteriore d'idrocrasio giallo-miele ed un altro di calcite addossato al primo, si presenta tappezzata di numerosi cristalli con *habitus* bipiramidale, bianchi, pellucidi, che richiamano un po' per la forma certe combinazioni dell'aragonite, composte d'una bipiramide acuta con un prisma verticale.

Le loro dimensioni sono variabili: alcuni raggiungono mm. 10 nel senso dell'asse d'allungamento; altri, in gruppi di numerosi individui, si limitano a pochi millimetri di massima lunghezza ed anche a qualche decimo di millimetro.

Su questi cristalli sono impiantati numerosi e fragili filamenti di un minerale amorfo, incolore, limpidissimo, che si protendono entro la cavità vuota della geode e si intrecciano ed avviluppano in vario senso, formando una caratteristica lanuggine.

Il minerale in cristalli, che si presenta con individui piramidati ed aguzzi, di colore bianco-latteo, pellucidi, trattato con $H_2 SO_4$ a caldo, rimane facilmente attaccato con svolgimento di fluoro e lascia un residuo che si mostra costituito in gran parte di $Si O_2$. Nella soluzione si svela facilmente la presenza di calcio abbondante.

Un frammento di questo minerale, alla perla di sal di fosforo, svolge del gas e lascia lo scheletro di silice. Questi caratteri mostrano già chiaramente che il minerale è un silicato di calcio fluorifero; questi caratteri e la forma cristallina fanno pensare alla cuspidina di Scacchi [1], la cui formula chimica, secondo F. Zambonini [2], può scriversi $Ca_2 Si O_4 . Ca_2 Si O_3 F_2$.

La conferma di questa diagnosi si ha dallo studio dei caratteri cristallografici, sebbene questi cristalli, poco adatti alle misure, abbiano permesso un numero molto limitato di determinazioni. Le loro facce, infatti, sono rese generalmente scabre da numerosi, piccolissimi individui di calcite e sono sempre pochissimo splendenti.

[1] Rend. R. Accad. delle Scienze fisiche e matematiche di Napoli, 1876.

[2] *Mineralogia Vesuviana*, Napoli, 1910, 273.

Le forme osservate sono le seguenti: $u\{120\}$, $n\{111\}$, $e\{101\}$, $s\{\bar{1}21\}$, $l\{121\}$, $\nu\{\bar{1}11\}$. $f\{\bar{1}01\}$, delle quali $u\{120\}$ e $l\{121\}$ sono nuove per il minerale. I cristalli presentano generalmente la combinazione di tutte le forme indicate: qualche volta, però, $\{\bar{1}21\}$ e $\{121\}$ mancano. Le forme costantemente predominanti sono $n\{111\}$ e $\nu\{\bar{1}11\}$, molto sviluppate in tutti gli individui sono anche le facce di $u\{120\}$, mentre $s\{\bar{1}21\}$ e $l\{121\}$ hanno facce, per lo più, notevolmente piccole. Infine $e\{101\}$ e $f\{\bar{1}01\}$ sono del tutto subordinate e le loro faccette molto esili.

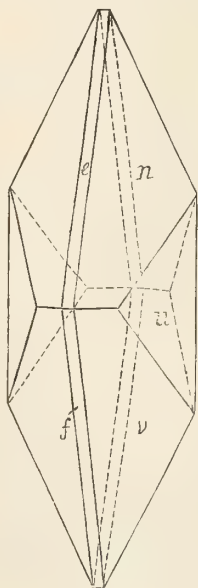



Fig. 1.

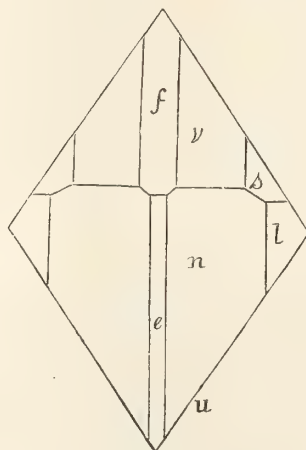



Fig. 2.

Le figure 1 e 2 rappresentano due dei cristalli studiati.

Il simbolo delle nuove forme è stato calcolato dagli angoli seguenti:

$$
\begin{aligned}
(120):(11\bar{1}) &= 25^\circ\,30' \text{ mis.} &= 25^\circ\,29'\,10'' \text{ calc.}\\
(120):(1\bar{2}0) &= 69^\circ\,7' \quad \text{»} &= 69^\circ\,14'\,20'' \quad \text{»}\\
(120):(101) &= 57^\circ\,40' \quad \text{»} &= 57^\circ\,50'\,20'' \quad \text{»}\\
(121):(111) &= 18^\circ\,39' \quad \text{»} &= 19^\circ\,27'\,10'' \quad \text{»}
\end{aligned}
$$

$\{121\}$ giace, poi, nella zona $[111:1\bar{1}1]$. Per i calcoli si sono adoperate le costanti di G. vom Rath [1]:

$$a:b:c = 0{,}7243:1:1{,}9342$$
$$\beta = 89^\circ\,22'.$$

[1] Zeitschr. f. Kryst., VIII, 1883, 38.

Tutti gli individui esaminati sono, poi, geminati secondo la legge: asse di geminazione la normale a {100}; questo fatto sfuggirebbe facilmente ad un'osservazione superficiale, essendo $\beta = 89° 22'$ prossimo, quindi, a 90°; si nota bene, però, per l'angolo che formano fra loro le facce di sfaldatura dei due individui, sfaldatura che, com'è noto, è molto netta ed avviene parallelamente a {001}. Quanto ai caratteri ottici, quelli che ho potuto determinare concordano con quelli indicati da Groth [1] e Zambonini [2] per la cuspidina del Monte Somma; {010} è il piano degli assi ottici; l'angolo che la bisettrice acuta, positiva, forma con c in β acuto, è di circa 5° (Na); 2E è grande, la dispersione $\varrho > v$.

La densità, determinata col metodo della sospensione, è stata trovata per varî frammenti, accuratamente scelti fra i più puri, eguale a 2,95. Questo valore si avvicina a quello della cuspidina del Monte Somma, ottenuto da F. Zambonini [3] (2,962), valore che si discosta abbastanza notevolmente da quelli più bassi trovati da A. Scacchi [4] (2,853-2,860), i quali, come ha già notato lo Zambonini, sono sicuramente inesatti, mentre si avvicinano, invece, a quelli più elevati comunicati da Ch. Palache [5] per la cuspidina di Franklin-Furnace N. J. (2,965-989).

*
* *

Altro particolare notevole in questo campione di calcare metamorfosato è la presenza del minerale amorfo, impiantato nella cuspidina, di cui s'è fatto cenno avanti. Si presenta in lunghi filamenti diafani, limpidi, incolori, fragili, che si avvolgono in larghe spire, talvolta si anastomizzano, si ramificano o presentano dei bitorzoli. La loro lunghezza può raggiungere mm. 15, il diametro della sezione trasversale mm. 0,1-0,3; lo spessore però varia dando luogo a strozzature e rigonfiamenti, che conferiscono a questi filamenti un aspetto somigliante a quello di un rosario.

Al microscopio si presenta come una sostanza omogenea ed isotropa. Alcuni frammenti accuratamente scelti presentano, col metodo della sospensione, un peso specifico di 2,82.

In acido cloridrico ed acido nitrico a caldo si scioglie lentamente, senza lasciare alcun residuo; in H_2SO_4 si scioglie rapidamente e con effervescenza, svolgendo abbondante HF; dalla soluzione, aggiungendo acqua, si separa $CaSO_4\ 2H_2O$, facilmente riconoscibile al microscopio per i suoi caratteri ottici e cristallografici. Essendosi ottenuti risultati negativi nei varî saggi

[1] Zeitschr. f. Kryst. VIII, 1883, 44.
[2] *Mineralogia Vesuviana*, pag. 274.
[3] Loc. cit.
[4] Loc. cit., 208.
[5] Ch. Palache, loc. cit., pag. 583.

diretti a rintracciare altri elementi con funzione basica [1] ed essendo troppo scarsa la quantità di minerale di cui potevo disporre, si cercò di determinare quantitativamente soltanto Ca O.

Su quel po' di minerale che si potè raccogliere (gr. 0,01 circa) venne determinata la perdita per riscaldamento che, dopo una permanenza di 3 ore a 150°, salì a 3 %, e successivamente, dopo 4 ore a 700°, a 7,5 %, perdendo il 4,5 %.

La sostanza venne quindi trattata con H_2SO_4, nel quale si sciolse completamente, svolgendo abbondanti vapori fluoridrici; la soluzione venne tirata a secco ed il residuo arroventato e pesato come $CaSO_4$; da esso, quindi, venne calcolato Ca O = 61,5 %. Così che i risultati ottenuti da questi saggi quantitativi darebbero

Ca O = 61,5
Perdita a 155° = 3,0
" a 700° = 4,5

Per maggior garanzia il solfato di calcio, già pesato, venne ridisciolto in acqua e dalla soluzione, con ossalato ammonico, si precipitò l'ossalato di calcio; questo raccolto, calcinato e pesato diede, praticamente, la medesima quantità di Ca O, ossia 61,5 %; resta così eliminato ogni dubbio sulla purezza del medesimo.

Non essendosi potuto disporre di HF esente da SiF_4 nè del materiale occorrente per la sua preparazione, è stato impossibile servirsi dei saggi microchimici come unica prova, data l'esiguità del materiale, adatta a rintracciare SiO_2. La presenza della silice in questo minerale, sebbene molto verosimile, non può, quindi, escludersi nè ammettersi con sicurezza.

D'altra parte, il minerale studiato si distingue nettamente dalla fluorite per il peso specifico, che in quest'ultima, com'è noto, sale a 3,182, per la mancanza di ogni traccia di sfaldatura, e principalmente per la quantità di Ca (44 %) molto inferiore a quella della fluorite, la quale è del 51,15 %. La sua composizione chimica rimane, quindi, indeterminata.

(1) Egualmente negativi risultarono i saggi per HCl ed SO_3.

Agronomia. — *Vegetazione e terreno agrario.* Nota di G. de Angelis d'Ossat, presentata dal Socio R. Pirotta.

Nel museo che dirigo ho iniziato una collezione dei terreni agrarî di Italia. Ogni terreno autoctono è rappresentato da parecchi campioni che ne illustrano la genesi: la roccia madre inalterata, parecchi passaggi dalla incipiente alla progredita alterazione, lo stato frammentario sino al terreno vegetale. La piccola raccolta dimostrativa, quando è possibile, si completa con frammenti di roccia — nelle varie fasi di sfacelo — portanti le prime piante inferiori che vi attecchiscono.

La raccolta quantunque modesta pure ripromette feraci ed utili ammaestramenti, fra i quali reputo utile subito segnalare uno che riguarda molto gli studî di corologia botanica, per le quali ricerche si nota in Italia un fecondo risveglio.

Generalmente l'apprezzamento delle piante, rispetto al substrato minerale nel quale vivono, è fatto in base alla carta geologica; poichè implicitamente si ritiene che le rocce passando a terreno agrario non subiscano che modificazioni meccaniche e fisiche. Per questo motivo quasi universalmente si denominano *calcicole* le piante che prosperano sopra i monti calcarei, e *silicicole* quelle che vegetano sopra le *crete* o sopra le rocce massicce a base di silicati.

Che tale giudizio sommario possa riuscire più o meno fallace non è grave impresa dimostrare.

Pertanto devesi premettere che le carte geologiche — come generalmente si costruiscono — fanno artatamente astrazione di quel terreno agrario che i botanici geografi vi vogliono pur riconoscere. Inoltre le specificazioni geologiche mirano più a fissare i tempi di formazione che non a distinguere i tipi litologici, dei quali riportano appena determinazioni sommarie, sempre insufficienti alla bisogna.

Semplici osservazioni, accompagnate da saggi chimici e da esame litologico, ci persuadono dell'erronea interpretazione sulle piante che verdeggiano sui calcari appenninici. Infatti esse non sono *calcicole*, perchè immergono le radici nella *terra rossa*, la quale — se pura — non contiene affetto $CaCO^3$. Similmente a torto si denominano *silicicole* le piante che vivono sopra le *crete*, nelle quali rinvenni sempre notevoli quantità di carbonato di calcio sino a 80 % e più (¹).

Una conferma a quanto espongo risulta dallo studio di due terreni autoctoni dei pressi di Perugia: uno deriva da un'arenaria — allo stato fresco con $CaCO^3 = 21{,}62$ % — e l'altro da un calcare argilloso con 80,30 %

(¹) *La geologia agricola e le rocce delle provincie di Roma e Perugia.* Siena, 1901.

dello stesso sale. Tanto l'arenaria che il calcare, disfacendosi, perdono in finale tutto il carbonato di calcio ed allora alle piante compete l'aggettivo di vere *silicicole.*

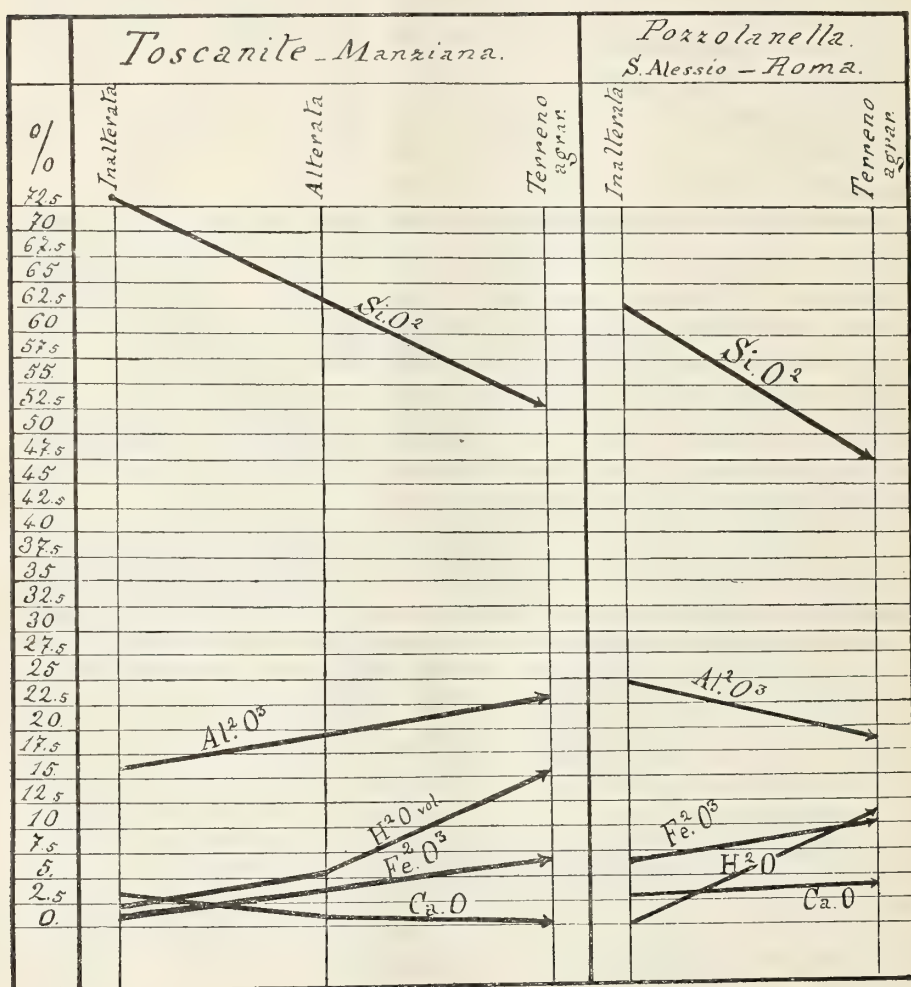
Non solo le modificazioni chimiche delle rocce, nella formazione di un terreno, risultano tanto profonde da presentarci da una parte un calcare quasi totalmente composto di carbonato di calcio e dall'altra un'argilla pressochè pura; ma nascono evidentemente da *una stessa roccia* terreni pur molto diversi per caratteri meccanico-fisici. Infatti un terreno agrario che trae origine, p. es. da un massiccio granitico o da altre rocce analoghe può risultare grossolanemente *sabbioso*, sciolto e permeabilissimo, oppure *sabbioso-argilloso*, meno sciolto e semipermeabile, od infine *argilloso*, compatto impermeabile, a seconda della selezione operata dalle acque dilavatrici sui residui dello sfacelo.

Laonde il substrato minerale delle piante non può desumersi *direttamente* nè dalle carte geologiche, nè dalle geognostiche; ma solo da apposite osservazioni. La presente conclusione non toglie affatto il grande valore che le dette carte hanno anco rispetto alla vegetazione: anzi da essa ricevono maggiore importanza. Invero, conoscendo le rocce e le complesse fasi di alterazione che portano al terreno agrario (*paragenesi*) si giunge ad abbracciare in sintesi quello che io chiamo *stato dinamico* del detrito (*terreno agrario*). Si percepisce così l'essenza del proteiforme terreno agrario, essendo nota l'origine e lo stato finale cui tende.

Mi propongo delucidare, in seguito, più diffusamente il modo personale di considerare il terreno agrario (parte minerale); allo scopo presente sono sufficienti pochi esempî — da me constatati — che esprimo schematicamente così:

Roccia madre		Fasi di evoluzione	Terreno agrario (fase finale)	
		— *a*) —		
Calcare (Monte Affilano)	$CaCO^3$ = 99.25 %	⟶ 50 % (teor.)	⟶ 0 %	**Argilla** (Terra rossa)
	Argilla tecnica = 0.75 %	⟶ 50 % (id.)	⟶ 100 %	
		— *b*) —		
Calcare (Alberese, Umbria)	$CaCO^3$ = 80.30 %	⟶ 6.25 %	⟶ 0 %	**Argilla**
	Argilla tec. = 19.70 %	⟶ 93.75 %	⟶ 100 %	
		— *c*) —		
Arenaria (Macigno, Umbria)	$CaCO^3$ = 21.62 %	⟶ 10 %	⟶ 0 %	**Sabbia poco argillosa**
	Quarzo, feld., mica, ecc. = 78,38 %	⟶ 90 %	⟶ 100 %	

Dai riferiti esempî e da molti altri — che controllai con indagini litologiche e chimiche — s' inferiscono legittimamente parecchie e notevoli conclusioni, delle quali ora riporto solo quelle che consolidano la tesi assunta e cioè:

1°) I terreni autoctoni generalmente divengono pur *chimicamente* molto diversi dalle rocce che li originano.

2°) Le alterazioni che subiscono le rocce nel divenire terreno agrario tracciano traiettorie che è dato seguire, risultando così determinabili le diverse fasi evolutive.

Adunque, il substrato minerale delle piante non si può riconoscere *direttamente* dalle carte geologiche e geognostiche.

Patologia vegetale. — *Sulla presenza dei cordoni endocellulari nelle viti sane e in quelle affètte da «roncet».* Nota preliminare della dott.ssa Eva Mameli, presentata dal Socio G. Briosi.

In una Nota preliminare apparsa nel 1911 e nella successiva, estesissima Memoria pubblicata nello scorso anno intorno alla malattia della vite conosciuta sotto il nome di «arricciamento» (*roncet*, *court-noué*, *rachitismo*, *nanismo*, ecc.), il dott. Lionello Petri (¹) annunciava di essere riuscito a «identificare, mediante caratteri diagnostici sicuri, i diversi e molteplici aspetti coi quali il *roncet* o *court-noué* si presenta nelle viti innestate».

Il carattere diagnostico sicuro sarebbe dato, secondo il Petri, dalla presenza di cordoni endocellulari (completamente simili a quelli scoperti nelle Conifere da Sanio, e in altre piante legnose da Kny, Müller, Raatz e Penzig) sia nell'epidermide dei germogli, delle foglie e delle rachidi delle infiorescenze, sia nel cambio, nella corteccia, nel legno e nel midollo dei tralci, del fusto e delle radici delle viti.

La formazione di tali cordoni rappresenta, secondo l'A. «l'indice costante «dell'arricciamento: queste anomalie citologiche precedono le deformazioni «degli organi aerei e costituiscono un prezioso sintomo della malattia in «quei casi nei quali queste deformazioni, o sono poco palesi o ancora non «si sono manifestate». Non solo, ma «la presenza o l'assenza di cordoni «endocellulari, la localizzazione loro nella marza o nel soggetto» permisero al Petri, durante il suo lungo studio sull'«arricciamento», di procedere con «sicurezza e rapidità nell'esame dei diversissimi casi» che gli si presentarono. I cordoni endocellulari sarebbero dovuti ad una anormale secrezione del citoplasma, processo che «può ben definirsi come una malattia del pro«toplasto delle cellule cambiali».

L'A., inoltre, riuscì a produrre sperimentalmente i cordoni endocellulari in tralci di viti sane sottoponendoli ad abbassamenti di temperatura, onde concluse essere l'azione del freddo necessaria per la formazione dei cordoni, pur non producendo direttamente il rachitismo dei germogli.

La presenza dei cordoni endocellulari, sia nelle viti americane, franche o innestate, sia nelle viti nostrane (più resistenti al male) conduce il Petri alla conclusione che «la formazione dei cordoni endocellulari non può essere

(¹) Petri L., *Ricerche istologiche sopra le viti affètte da rachitismo* (Rend. Acc. Lincei, XX, 185), 1911.

L. Petri, *Ricerche sulle cause dei deperimenti delle viti in Sicilia. I. Contributo allo studio dell'azione degli abbassamenti di temperatura sulle viti in rapporto all'arriccamento* (Memorie della R. Staz. di patologia vegetale, pagg. 1 a 212), Roma, 1912.

« riguardata come un fenomeno secondario, quasi fortuito, quindi anche inco-
« stante, dovuto all'influenza di particolari condizioni locali; il fatto di averne
« constatata la presenza in varietà di viti diverse coltivate in luoghi tanto
« distanti come la Sicilia, la Francia e l'Austria, dimostra a sufficienza che
« si tratta di un carattere strettamente collegato alle cause stesse della
« malattia ».

Queste deduzioni sarebbero avvalorate dalle osservazioni anatomiche fatte dall'autore nelle viti sane e in quelle colpite da altre forme di rachitismo.

Nelle viti sane, sia americane che nostrane, sia franche che innestate, l'autore non trovò mai la presenza di cordoni endocellulari. Due soli cordoni brevissimi egli dice di aver trovato in due esemplari di Catanese sanissimi all'apparenza, ma dubita si trattasse di un principio della malattia dello « arricciamento »; e conclude che « la vite, nelle sue condizioni normali di « vegetazione non dà origine a cordoni endocellulari ». Questi rappresenterebbero dunque « il primo e più saliente sintomo dell' « arricciamento », cioè « dell'alterata attività formatrice dei meristemi »; perciò, dice l'A., è precauzione indispensabile, prima di riprodurre per talee una vite, quella di esaminare se il suo fusto, le sue foglie, le sue radici, non siano inquinate dalla presenza di questi rivelatori della malattia. Senza di che, afferma il Petri, si farà, come si è fatta finora « in modo del tutto involontario, una larga moltiplicazione e distribuzione di legno, dirò così, ammalato ».

***

L' « arricciamento » della vite è, com'è noto, malattia assai più diffusa nell'Italia meridionale che nell'Italia settentrionale. Specialmente in Sicilia infierisce da tempo arrecando gravi danni, e da un pezzo essa è oggetto di studio da parte di numerosi autori.

In Lombardia sono rari e limitati i casi di « arricciamento » nelle viti. Uno dei più noti è quello dato dalla varietà *Barbèra* (*Barbèra riccia*), che anche qui da noi a Mairano (colline di Casteggio) presenta da circa 30 anni alcuni filari poco discosti l'uno dall'altro, affètti da « arricciamento » che pare stazionario.

La ricerca dei cordoni endocellulari nei tralci di *Barbera* affètta da « arricciamento » mi diede risultato positivo. Ma con mia grande sorpresa constatai la presenza di cordoni perfettamente simili e non meno numerosi anche in viti della stessa varietà perfettamente immuni dal male. Presa dal dubbio che, trattandosi di piante appartenenti ad una varietà colpita in alcuni punti del vigneto dall' « arricciamento » e coltivate nella stessa vigna (per quanto in filari apparentemente sanissimi e dei più vigorosi, assai distanti da quelli ammalati) la presenza dei cordoni potesse essere indizio di malattia incipiente, volli eseguire analoghe ricerche anche in viti coltivate in luoghi molto distanti dai vigneti di Mairano. L'orto botanico e diversi

vigneti e giardini di Pavia mi offrirono abbondante materiale proveniente da viti rigogliosissime e immuni da qualsiasi malattia. Inoltre viti sane e viti affette da *roncet* mi vennero spedite da Acqui, da Brescia e dalla Sicilia.

Anche queste ricerche diedero spesso risultati positivi, e, per quanto, allo stato attuale delle mie osservazioni, il numero dei casi studiati non sia molto grande, pure l'aspetto di tali cordoni, la loro frequenza e la facilità con cui mi fu dato trovarli nel materiale sano, mi permettono di concludere sin d'ora che la presenza di cordoni endocellulari nei tralci delle viti non è « in stretta correlazione con un manifesto stato di malattia » della pianta.

Io trovai infatti nelle viti sane cordoni endocellulari attraversanti persino 12-14 cellule, constatai frequente il caso di doppi, tripli cordoni attraversanti da 2 a 5 cellule, e potei annoverare in uno stesso internodio sino a 200 cordoni endocellulari, il maggior numero dei quali attraversava 1-2 cellule.

Riguardo alla grossezza ed all'aspetto di tali formazioni endocellulari, non ho constatato finora differenze apprezzabili fra quelle appartenenti alle viti sane e quelle trovate nelle viti affètte da « arricciamento ».

I casi da me studiati si riferiscono a viti sia americane che nostrane; i cordoni endocellulari vennero cercati nell'epidermide delle foglie e dei tralci di uno e di due anni, e nel midollo delle rachidi e degli internodi, specialmente di quelli basali, ove secondo il Petri, è più facile riscontrarli.

Nell'epidermide, sia delle viti sane che di quelle ammalate, le ricerche mi diedero sempre risultato negativo; positive furono, nel maggior numero dei casi, quelle fatte sul midollo.

Riporterò brevemente i risultati positivi e negativi ottenuti finora dalle mie ricerche.

Viti ammalate. — I cordoni endocellulari furono trovati nel midollo degli internodii basali delle seguenti varietà affètte da « arricciamento »: *Rupestris du Lot* proveniente da Spadafora (Messina); *Rupestris* proveniente da Ventimiglia; *Rupestris* da Palermo; *Barbera riccia* da Mairano (Casteggio), *Dolcetto* da Acqui. Non vennero trovati in una *Berlandieri* × *Riparia* 420 *A* proveniente da Spadafora (Messina), pure affètta da « arricciamento », nè, per quante ricerche abbia fatte, mi fu dato di trovarli in tralci appartenenti a due piante di *Dolcetto* affette da *roncet*, provenienti da Acqui. Risultato egualmente negativo diede la ricerca dei cordoni in viti affètte da *antracnosi*, da *gommosi* e da *mal nero*.

Viti sane. — I cordoni endocellulari vennero trovati in tutte le viti, non solo sane, ma rigogliose, da me esaminate, fuorchè in una *Riparia* × *Rupestris*, coltivata in serra nell'orto botanico di Pavia. In alcuni casi la lunghezza di tali cordoni e la frequenza loro in uno stesso internodio sono veramente notevoli [1].

[1] Tanto più notevoli poi se si pensi a quanti cordoni endocellulari possono essere sfuggiti all'osservazione!

I. *Barbera* da Mairano (Casteggio). — Su 5 internodî basali sezionati, 3 rivelarono la presenza dei cordoni, con un totale di 4 cordoni endocellulari attraversanti una cellula, del tutto simili a quelli delle viti affètte da « arricciamento ». Gli internodi basali in cui tali cordoni vennero trovati erano brevissimi (lungh. mm. 5-10) ma robusti e quelli immediatamente superiori erano perfettamente normali (lungh. 3-6 cm.).

II. *Vitis heterophylla* dell'orto botanico di Pavia. — In un internodio basale cortissimo e rigonfio trovai un cordone attraversante una cellula.

III. *Luglienga* dal giardino degli Istituti biologici (Pavia). Esaminai solo 4 internodi basali ed in tutti trovai i cordoni endocellulari, numerosissimi. Contai 145 cordoni semplici e 8 doppi attraversanti 1-5 cellule.

IV. *Luglienga* dal giardino Maffei (Pavia). Sopra 6 internodi basali sezionati, 5 diedero risultato positivo, con un totale di 45 cordoni endocellulari attraversanti 1-8 cellule. Il più lungo di tali cordoni misurava μ 266,4.

V. *Isabella* dal podere Malpaga (Zerbolò). — Nei primi due internodi basali sezionati non trovai alcun cordone endocellulare. Ne trovai invece in altri due internodi basali ed in un internodio superiore. Totale 7 cordoni attraversanti da 1 a 4 cellule. I tralci esaminati appartenevano alcuni alle parti alte della pianta, altri alle parti basse.

VI. *Moscato nero* dal podere Malpaga (Zerbolò). — In un internodio basale non trovai alcun cordone; ne trovai invece frequenti, e alcuni assai grossi, nell'internodio immediatamente superiore, che era lungo 2 cm.

VII. *Settembrina* dal giardino degli istituti biologici (Pavia). Il midollo degli internodi di questa varietà appare addirittura gremito di cordoni endocellulari, sia negli internodi basali che in quelli immediatamente superiori ad essi. Potei contarne circa 200 fra semplici, doppi e tripli: numerosissimi fra essi quelli attraversanti 1-3 cellule, frequenti quelli appartenenti a 4-8 cellule. Alcuni, assai lunghi, attraversano 11-14 cellule, e la lunghezza loro varia da 444 a 455 μ: questi cordoni sono spesso, per un bel tratto, fiancheggiati da cordoni più brevi.

I tralci esaminati vennero staccati alcuni dalle parti basse della pianta, altri dalle parti alte: i cordoni endocellulari erano presenti anche nelle rachidi delle infiorescenze.

VIII. *Pizzutello*, dal giardino degli Istituti biologici (Pavia). — Anche in questa varietà trovai numerosi cordoni, e non solo in parecchi tralci di un anno, ma anche in un tralcio (basso) di due anni.

IX. *Rossetta* dal podere Malpaga (Zerbolò).

X. *Croatina* da Verretto (Pavia).

XI. *Dolcetto* da Acqui. — A proposito di questa varietà è strano il fatto che, mentre trovai facilmente i cordoni endocellulari in una pianta sana, non mi fu possibile riscontrarne alcuno nei tralci di due viti affette

da *roncet* (come già dissi), e solo dopo molte ricerche ne trovai uno in una terza pianta, pure affetta da arricciamento.

XII. *Schiava* da Brescia. — Rari cordoni endocellulari nel picciuolo di una foglia.

XIII. *Rupestris du Lot* e *Berlandieri* X *Riparia* 420 A da Noto.

* * *

In generale gli internodi basali sezionati erano brevi (5-20 mm.), ma robusti, ed è notevole il fatto che i casi negativi vennero presentati in generale da internodi basali che oltrepassavano i due centimetri di lunghezza. Se si tratti di un puro caso o se veramente la presenza dei cordoni endocellulari sia legata alla brevità degli internodi (gracili o robusti), diranno ulteriori osservazioni estese a un maggior numero di tralci.

È da notare inoltre che numerosi cordoni endocellulari mi venne dato di trovare anche in alcuni internodi superiori mentre il Petri afferma che « nei tralci verdi o legnosi, i cordoni endocellulari si formano costantemente « negli internodi basali; solo in piante ammalate da molto tempo queste « anomalie si possono trovare negli internodi superiori ».

Di più, l'aver trovato numerosi cordoni endocellulari anche nei tralci bassi di viti sane, contraddice l'affermazione del Petri che: « quando la for- « mazione dei cordoni avviene contemporaneamente nella parte alta e in « quella bassa della pianta il deperimento è più repentino e più grave ».

Conclusioni.

1.° La presenza dei cordoni endocellulari, che il Petri addita quale « indice costante » della malattia dell' « arricciamento » (*roncet*, *court-noué*, *rachitismo*, *nanismo*, ecc.) non costituisce, come egli sostiene « un carattere « strettamente collegato alle cause stesse della malattia ». Esso è invece un fatto frequente anche nelle viti sane, come del resto lo è nelle Conifere ed in altre piante, studiate da tempo dal Sanio, dal Müller, dal Penzig, ecc.

2.° I cordoni endocellulari vennero da me trovati in viti sane, sia americane che nostrane, per quanto, secondo il Petri « le viti nostrane (ammalate) sono molto più resistenti alle condizioni esterne che determinano una predisposizione a risentire gli effetti della causa che direttamente provoca la formazione dei cordoni ».

3.° Nelle viti sane i cordoni endocellulari possono trovarsi sia nelle parti alte che nelle parti basse della pianta, sia negli internodi basali che in quelli superiori, fatti questi che invece, secondo il Petri sarebbero indizio di uno stadio avanzato della malattia dell' « arricciamento ».

Chimica. — *L'alcool dal frutto di Arbutus Unedo (ellerone)* [1]. Nota di Giovanni Sani, presentata dal Socio G. Koerner.

Lo studio della maturanza del frutto di *Arbutus Unedo* che presenta fatti e caratteristiche veramente interessanti dal punto di vista chimico-fisiologico e di cui avrò l'onore di riferire a parte a codesta illustre Accademia, mi ha portato ad occuparmi anche della sua utilizzazione industriale sulla quale si hanno notizie scarse e poco esatte.

Forse poche piante boschive potrebbero dare una rendita tanto grande come questa e tanto costante: ma purtroppo se ne fa uno strazio inconsulto, non ne è razionalmente sorvegliata nè la coltura, nè il taglio, e non si pensa a favorire la lavorazione delle sue bacche zuccherine come si dovrebbe.

Basta sapere che l'analisi dei frutti ben maturati mi ha dato un tenore zuccherino medio dal 1905 a quest'anno di 18,83 °/₀, per comprendere che questa pianta meriterebbe di essere meglio curata e meglio utilizzata.

Il 5 dicembre 1905, nell'intento di vedere come andassero le cose nella fermentazione dei frutti di ellerone, ne ho fatto mostare e ho posto entro un tino nuovo Kg. 150. Iniziata la fermentazione il giorno 7, dopo 36 ore ho constatato che la forma di *Saccaromyces* predominante è l'*elipsoideus* con qualche *apiculatus*. Il giorno 8 ancora *S. elipsoideus*, e così il 9, il 10, l'11, il 12, la fermentazione procede regolarmente sempre con l'istessa forma che non muta più. Il Martinaud e il Riessch hanno constatato [2] che nella fermentazione vinosa si verifica precisamente il contrario; per le prime 48 ore si hanno solo *S. apiculatus*, che cedono poi il posto ai *S. elipsoideus*, i quali guidano e terminano la fermentazione.

Il 22 gennaio a fermentazione completa venne determinata la quantità di alcool nel liquido spremuto dalla massa e si ebbero gradi 10,5, la temperatura era 10 centigradi, l'estratto 68,29.

Il 2 marzo sottoposto a distillazione con vapore il prodotto di fermentazione, ottenni un distillato di gratissimo profumo e di sapore delicato che ricorda, concentrati, quelli del frutto: e che per nuova distillazione mi ha dato una grappa che invecchiando si è affinata molto a detta di intenditori.

In questo anno ho fatto fermentare molti quintali di questi frutti tenendo separate le partite di varia provenienza e ottenendo vini con 9,15,

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico agrario del R. Istituto superiore di Perugia.

[2] Compt. Rend., 1801, t. CXII, pp. 736-738.

9,25, 9,75 % di alcool, avendo per mira specialmente lo scopo di separare e studiare i prodotti di testa dell'alcool che si ottiene, pel profumo diversissimo che hanno in confronto di quelli ottenuti dalla fermentazione delle altre frutta; di ciò mi sto occupando.

Di uno dei vini ottenuti per torchiatura della massa fermentata dò la composizione:

Peso specifico	1,030
Alcool	9,15
Acidità totale.	14,1
Bitartrato	3,96
Acido tartrico.	0,06
Acidità volatile	0,55
Tannino.	0,781
Estratto secco	102,20

Naturalmente nell' industria non conviene separare il liquido dalla parte solida, ma sottoporre la massa come tale a distillazione con vapore per averne prodotti fini, profumati e susseguente rettificazione parziale se si vuole buona grappa a 50°, che può essere ulteriormente rettificata per averne ottimo alcool, separando opportunamente i prodotti di testa e di coda.

Io, con un piccolo vetrificatore, ho ottenuto direttamente in piccole proporzioni alcool a 85° che senza alcun trattamento è ottimo per profumo e per gusto e dal quale si potrebbe agevolmente avere alcool a 96°. Su questo materiale ho compiuto alcuni saggi che trascrivo:

Acidità (in acido acetico).	gr. 0,132 per litro
Eteri (espressi in etere etilacetico)	» 1,757 »
Furfurol (con acetato di anilina e con floruglucina)	*presente* ma non determinabile ponderalmente.
Alcool metilico (metodo Denigès)	*presente*
Acido cianidrico libero.	niente
Acido cianidrico combinato	niente
Fuseloil (metodo Röse, aumento di volume, differenza dall'alcool puro gr. 0,35)	gr. 2,321 per litro calcolato colle tavole di Sell

La quantità limitata delle impurezze e le qualità organolettiche di questo prodotto sono garanzia che la sua preparazione su vasta scala si presenta sotto i migliori auspicî.

Mi occupo frattanto dei prodotti di testa che si separano da questo alcool facilmente.

Astro-Fisica. — *Spettro della cometa 1911 f.* Nota di Giovanni Zappa, presentata dal Socio E. Millosevich.

La cometa 1911 *f* fu scoperta da Quénisset a Juvisy (Oss. Flammarion) il 23 settembre 1911, come un astro di grandezza 6.5 e quasi visibile ad occhio nudo. Non ostante la relativa debolezza dell'astro, sorse in me, allora astronomo aggiunto all'osservatorio di Catania, il desiderio di fotografarne lo spettro con il prisma oggettivo di Schaer descritto più volte nelle pubblicazioni dell'Osservatorio (Mem. Spettr., vol. XXXV, pag. 108), costruito in *flint* pesante $d = 3{,}979$ con l'angolo rifrangente di 20°, del diametro di 12 cm., con un angolo di deviazione di 14°, messo davanti alla camera fotografica con obbiettivo di Zeiss: un Petzval (Rend. Lincei, XIX, pag. 261). Però, solo un mese dopo le fotografie furono eseguite, perchè camera e montatura del prisma erano allora in riparazione, per modificazioni che mi era parso utile di introdurre per le osservazioni che mi ero proposto di fare, e che purtroppo rimasero poi interrotte.

Le lastre ordinate, e di più specie se ne erano domandate per ottenere l'ortocromatismo con uniformità di intensità fotografica delle diverse radiazioni, non erano giunte; cosicchè fu giocoforza accontentarsi delle violette di Lumière e delle isocromatiche di Wellington. La cometa nel frattempo, se non aveva perduto di splendore quasi nulla, si era andata assai avvicinando al sole, cosicchè i tempi di posa non potevano esser lunghi, e, di più l'astro era basso, e prossimo all'edificio dell'ospedale di Catania che a ponente chiude l'orizzonte del cannocchiale fotografico su cui la camera col prisma era montata: e da ultimo la luna si accostava alla cometa, e cresceva di fase. In tali condizioni di cose poterono esser ottenute solamente tre fotografie:

il 1911, ottobre 23: lastra isocromatica con 30^m di posa 1);
il 1911, ottobre 24: lastra isocromatica con 80^m di posa 2);
il 1911, ottobre 25: lastra Lumière violetta con 80^m di posa 3);

È da notare che nella camera la lastra era perpendicolare [1] all'asse ottico e non inclinata in modo da avere in fuoco una regione possibilmente grande dello spettro: ma a voler ottener questo, avremmo perduto l'opportunità di fotografare la cometa.

[1] Per mettere la lastra perpendicolare all'asse ottico nelle camere a corto fuoco con l'oggettivo formato da più di una coppia di lenti, quando si voglia usare il bel metodo della coincidenza dell'immagine diretta con l'immagine riflessa attraverso l'oggettivo, su uno specchio messo nel piano focale, si riesce bene nell'intento usando il cannocchialino che serve per la centratura, invece di usare l'occhio nudo.

Sulla prima lastra non si è trovata nessuna traccia dello spettro della cometa; sulla seconda si hanno sei condensazioni: delle quali, due nettamente visibili, due mal visibili, e due più sospettate che vedute. Sulla terza si ha uno spettro veramente buono.

Per la sensibilità delle lastre è da dire che le Lumière hanno dato per le stelle gli spettri stellari lunghi mm. 6.5 e abbraccianti da $\lambda = 0.38\,\mu$ a $\lambda = 0.51\,\mu$.

L'intensità degli spettri è abbastanza uniforme: diminuisce verso le estremità lentamente per le onde corte, rapidamente per le lunghe. Con l'abbassarsi delle stelle sull'orizzonte lo spettro si viene accorciando, e si accorcia di più dalla parte dell' U. V.

Le lastre Wellington hanno dato spettri lunghi nove centimetri, con un massimo primario tra la H_β e la H_γ, un minimo tra la H_γ e $\lambda = 0.535\,\mu$ e un massimo di qui alla fine dello spettro, cioè alla riga D: la differenza tra massimo e minimo è notevole.

Data la relativa debolezza della cometa, fu tenuta quasi immobile questa nel campo e si sono ottenute delle fascie per le stelle; ma, siccome in una delle coordinate (la δ) la correzione veniva fatta sol quando lo spostamento era divenuto notevole, lo spettro della cometa è un pochino allargato nella sua parte lineare della lastra 3): è di $^1/_5$ a $^1/_4$ di mm. mentre per le stelle è di $^2/_3$ di mm.

Lo sviluppo delle lastre venne fatto col metolo-idrochinone, quale viene preparato per le lastre della carta del cielo.

La misura delle lastre venne fatta solo recentemente, per ragioni di malattia, e per esse devo esser grato al prof. Riccò che mi ha mandato le lastre da Catania a Capodimonte, e al prof. Cantone che mi ha dato ospitalità nel suo gabinetto ed ha messo a mia disposizione un microscopio adatto.

Questo microscopio venne usato con l'ingrandimento minore, pari a 15 volte; esso poi ha una vite micrometrica con mm. 0.5 di passo, e un tamburo diviso in 50 parti: cosicchè per stima si avevano i μ.

Misure e descrizione dello spettro della lastra 3).

Lo spettro della cometa appare continuo con nodi di luce e strisce che verremo dicendo; è nitidissimo e di posa giusta, cioè con annerimenti abbastanza intensi, ma senza sovraesposizioni; è più breve della lunghezza degli spettri stellari data sopra. Si è già detto come gli spettri stellari si andassero accorciando per l'assorbimento atmosferico durante la posa per l'abbassarsi degli astri: la lunghezza data sopra per le stelle è la massima; la lunghezza dello spettro cometario è vicina alla minima.

Le apparenze dello spettro quali appaiono in parte dal disegno, sono, a partire dall'estremo meno rifrangibile:

a)	a mm.	16.518	comincia la penombra di	un grosso nodo di luce che appare come l'immagine della cometa (testa con condensazione centrale) (A).
b)	»	16.418	comincia l'ombra di	
c)	»	16.292	si ha il massimo di	
d)	»	16.107	termina	
e)	»	15.59	comincia	una striscia (B).
f)	»	15.478	si ha un nodo di luce piccolo di	
g)	»	15.078	si ha il massimo di	
h)	»	14.915	si ha un piccolo nodo di luce di	
i)	»	14.442	finisce	
l)	»	14.310	si ha un minimo di annerimento dello spettro, e subito si ha il principio	di un nodo di luce (C).
m)	»	14.108	si ha il massimo	
n)	»	13.929	si ha un minimo di annerimento dello spettro e la fine e il principio	
o)	»	13.623	si ha un piccolo nodo di	una striscia (D).
p)	»	13.299	si ha un piccolo nodo di	
q)	»	13.070	si ha la fine di	
r)	»	12.811	comincia la penombra	un grosso nodo di luce fatto a pera, con il gambo verso 12.8 (E).
s)	»	12.548	comincia l'ombra I	
t)	»	12.375	comincia l'ombra II	
u)	»	12.055	si ha il massimo	
v)	»	11.695	si ha la fine dell'ombra II	
x)	»	11 58	si ha la fine dell'ombra I e penombra di	
y)	»	11.58	stesso, comincia una linea che si ingrossa un poco all'estremità e termina	
z)	»	10.80.		

Qui è da notare che le misure sono la media di due determinazioni, e sono date in millesimi di millimetro quelle per le quali le due misure differiscono, al massimo, di $0^{mm}.025$.

È altresì da notare che si usa il nome di *nodo* per gli annerimenti che hanno le due dimensioni quasi della stessa grandezza, e grandi quasi come la larghezza delle striscie; il nome di *striscie* per indicare annerimenti larghi poco più dello spettro continuo ma notevolmente più lunghi; il nome di *nodi* per indicare annerimenti con le due dimensioni poco diverse, ma notevolmente maggiori dello spettro continuo. Il nodo E andrebbe con queste convenzioni indicato piuttosto come striscia-nodo. La figura degli elementi principali di questo spettro appare dalla unita incisione, ottenuta da un disegno a carbone ricavato copiando dalla negativa, ma invertendo le tinte.

Misure e descrizione dello spettro della lastra 2).

Come sopra si è detto, non vi è traccia di spettro continuo, ma vi sono sei nodi di cui si sono dati i caratteri sopra: due si identificano con A

e con E, e sono nettamente visibili, e il secondo è più nero del primo; i due che appena si sospettano sono compresi tra questi; due abbastanza bene visibili sono al di là di E. Nessuno di essi, tranne forse E, resiste allo ingrandimento del microscopio usato: ed allora con il balaustrino ed una divisione millimetrata usata come nonio vengono determinate le sole posi-

A B C D E

$\lambda = 358$ $\lambda = 466$

Spettro della cometa Quénisset.

zioni dei due nodi oltre E (regione gialla) che non sono nella lastra 3), rispetto ad A e E, e si ottiene

$$
\begin{aligned}
A &= \text{mm. } 6.7 \\
E &= \text{mm. } 2.4 \\
E_1 &= \text{mm. } 1.0 \\
E_2 &= \quad 0.0
\end{aligned}
$$

Le lunghezze d'onda corrispondenti ai diversi nodi.

Per determinare le lunghezze d'onda, una volta che non si poteva disporre di un vero e proprio spettro di comparazione, venne preso, sulla lastra 3), da una parte lo spettro della *i* Serpentis, stella prossima alla cometa (distanza sulla lastra: poco più di 1 cm), molto nitido: e come punto di partenza sullo spettro della cometa il nodo A che senza nessun dubbio appartiene al cianogeno e corrisponde al gruppo di bande da $\lambda = 386$ a $\lambda = 388\,\mu$.

Lo spettro di *i* Serpentis è molto nitido, paragonabile, in nitidezza, con quello della cometa; presenta sette righe. Poichè la stella appartiene alla classe Ia2 di Vogel, certamente dette righe appartengono all' idrogeno,

meno forse una che potrebbe esser del calcio. [Nella « Untersuchungen über die Spectra von 528 Sternen » di Vogel e Wilsing, vol. 12 delle « Public. des A. O. zu Potsdam », del suo spettro (n. 329) è detto: la linea *k* è larga, ma con limiti netti e poco più piccola delle linee dell' H.

Le linee della stella sono misurabili con molta precisione: due serie di misure, di due misure ciascuna, hanno differenze al massimo di 9μ. La posizione di esse è risultata:

mm.	0.000	1)
»	2.079	2)
»	3.399	3)
»	4.262	4)
»	4.845	5)
»	5.243	6)
»	5.558	7).

La prima linea è senza nessun dubbio la $H_\beta = F$, la seconda la H_γ, la terza la H_δ e la quarta la H_ε; la quinta dovrebbe essere la H_η ma potrebbe essere anche la K: se non che nello spettro presenta tutta l' apparenza di essere H_η perchè non ben definita, e larga. L' identificazione delle linee fu fatta partendo dalle

$$1) = H_\beta \quad 2) = H_\gamma \quad 4) = H_\varepsilon ,$$

prendendo per

$$H_\beta \qquad \lambda = 0{,}486\,\mu$$
$$H_\delta \qquad \lambda = 0{,}410\,\mu$$
$$H_\varepsilon \qquad \lambda = 0{,}397\,\mu$$

e con la formola di Hartmann

$$(\lambda - \lambda_0)(s + s_0) = c_0$$

dove s è l' indicazione strumentale (millimetri, nel nostro caso); λ_0, s_0, c_0 sono costanti da determinare [« Publik. des Astroph. Observ. zu Potsdam », n. 42. Ueber eine einfache Interpolationsformel für das prismatische Spectrum von J. Hartmann]; λ_0, s_0, c_0 vennero determinate con le righe date sopra: essendo

$$s \text{ per } H_\beta = 0.00$$
$$» \quad H_\delta = 3.40$$
$$» \quad H_\varepsilon = 4.26,$$

si ottenne

$$\lambda_0 = 0.210$$
$$s_0 = 8.94$$
$$c_0 = 2.468\,;$$

e successivamente si ottennero le lunghezze d'onda

per 3) μ 0.434 mentre si ha $\mu = 0.434$ per H_γ
» 5) μ 0.389 » $\mu = 0.389$ » H_ε
» 6) μ 0.384 » $\mu = 0.384$ » H_η
» 7) μ 0.380 » $\mu = 0.380$ » H_δ.

L'identificazione delle righe è indubbia; ed appare notevole la precisione dei piccoli spettri del prisma oggettivo, e tale da determinare le lunghezze d'onda delle righe con l'errore di poche U. A. Noi abbiamo sopra trascurato la cifra dei μ nelle distanze, che pure non è immaginaria, ed abbiamo ottenuto l'accordo rigoroso della cifra dei $\mu\mu$ pur calcolando le tre costanti di Hartmann con tre sole equazioni.

Il massimo del nodo A, al quale abbiamo attribuito la lunghezza di onda 388, ci ha dato il nuovo s_0; o la nuova posizione dello zero. Questa risultò a 11.365.

Ed allora si ha lo spettro della cometa:

Spettro continuo da $\lambda = 385$ a $\lambda = 500$.

Un grosso nodo di luce con immagine di tutta la testa col massimo a $\lambda = 388\ \mu$, da $\lambda = 385$-386 a $390\ \mu$ (A).

Una striscia da $\lambda = 398\ \mu\mu$, a $416\ \mu\mu$, con due nodi secondarî, a $\lambda = 399\ \mu\mu$, $\lambda = 408\ \mu\mu$, ed il massimo a $\lambda = 405\ \mu\mu$ (B).

Un nodo di luce da $\lambda = 418\ \mu\mu$ a $\lambda = 425\ \mu\mu$ con il massimo a $\lambda = 421\ \mu\mu$ (C).

Una striscia da $\lambda = 425\ \mu\mu$ a $\lambda = 443\ \mu\mu$ con due nodi secondarii a $\lambda = 430\ \mu\mu$ e $\lambda = 437\ \mu\mu$ (D).

Un nodo di luce da $\lambda = 448\ (r)$ $454\ (s)$ $458\ (t)\ \mu\mu$ a $\lambda = 476\ (v)$ e $\lambda = 480\ (x)\ \mu\mu$ con il massimo a $\lambda = 466\ \mu\mu$ (E) (nodo a pera).

Un nodo di luce a $\lambda = 510\ \mu\mu$ (E_1) (lastre isocromatiche).

Un nodo di luce a $\lambda = 551\ \mu\mu$ (E_2) (lastre isocromatiche).

Confronti con lo spettro del cianogeno.

Nello spettro del cianogeno limitato alla zona fotografata si hanno i seguenti gruppi di bande:

1° gruppo, da 450 a 460 $\mu\mu$;
2° gruppo, da 417 a 422 $\mu\mu$;
3° gruppo, da 386 a 388 $\mu\mu$.

Ora al 1° gruppo deve corrispondere una parte del nodo fatto a pera (E) che comincia a 448, ha un annerimento più intenso a 454 ed un'altra variazione di intensità a 458, che è appunto la regione del 1° gruppo.

Il secondo gruppo coincide con il nodo di luce di mezzo, detto (C).

Il terzo gruppo coincide con il primo grosso nodo (A).

La cometa dunque conteneva cianogeno: e, data la forma del nodo (A), questo era diffuso nella testa; e le bande del cianogeno sono le più evidenti.

Confronti con lo spettro del carbonio (spettro di Swann).

Nella regione fotografata lo spettro del carbone ha i seguenti gruppi di bande:

un 1° gruppo a $\lambda = 431\ \mu\mu$;
un 2° gruppo da $\lambda = 437\ \mu\mu$ a $\lambda = 438\ \mu\mu$;
un 3° gruppo da $\lambda = 468$ a $474\ \mu\mu$;
un 4° gruppo da $\lambda = 510$ a $516\ \mu\mu$;
un 5° gruppo da $\lambda = 547$ a $563\ \mu\mu$.

Tutti e cinque sono visibili nel nostro spettro. I primi due corrispondono ai due nodi della striscia D. Il terzo costituisce la seconda e più intensa parte del nodo a pera E (che avrebbe questa forma per la fusione di due nodi di diverso diametro che si sovrappongono in parte o si toccano).

Il gruppo 4° e il 5° corrispondono alle due immagini della lastra isocromatica; il 4° corrisponde anche all'ingrossamento terminale dello spettro della lastra 3).

Carbone dunque vi era nella cometa.

Resta non identificata la zona (B) con due nodi secondarî a $\lambda = 399$ e 408 ed il massimo a $\lambda = 405\ \mu\mu$; bande che si presentarono anche nella cometa Morehouse.

Sarebbe stato molto desiderabile che avessimo potuto ottenere altre fotografie di questa cometa, così da confermare da una parte i risultati ora ottenuti, e d'altra parte da permettere una più rigorosa determinazione delle lunghezze d'onda (determinazione che la camera col prisma di Catania permetterebbe; specialmente quando le lastre venissero misurate con un ingrandimento un po' minore). Ma le due lastre utili delle nostre tre hanno permesso di giungere a qualche conclusione che importa, perchè dello spettro di questa cometa erano state solamente identificate la banda bleu dello spettro di Swann e quella del cianogeno a $\lambda = 388{,}4\ \mu\mu$ su una fotografia ottenuta con la camera col prisma a Juvisy, e le tre bande, bleu verde e gialla, dello spettro di Swann visualmente ad ò-Gyalla.

MEMORIE
DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

Cerletti. — *Sulla struttura della nevroglia.* Pres. dal Socio B. Grassi.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Corrisp. Reina fa omaggio di una copia degli « Atti » del Congresso tenuto l'anno scorso in Genova dalla Società italiana per il progresso delle scienze, dando notizia degli argomenti che nel volume trovansi trattati.

CORRISPONDENZA

Il Presidente Blaserna comunica una lettera colla quale il prof. Federico Soddy ringrazia l'Accademia pel conferimento del premio « Cannizzaro ». E presenta una copia di una medaglia coniata in onore del Socio senatore prof. L. Luciani.

E. M.

INDICE DEL VOLUME XXII, SERIE 5ª. — RENDICONTI

1913 — 1° Semestre.

INDICE PER AUTORI

A

B

C

D

E

F

G

Q

R

S

INDICE PER MATERIE

F

G

M

N

O

P

ERRATA-CORRIGE

A pag. 15 linea 8 invece di u, v e w leggere V_1, V_2 e V_3.

» 121 » 9 dal basso invece di *opposto* legg. *eguale.*

» 673 formola (3) in luogo di $R = r_1 r_2 \dots r_n$ si legga $R = r_1 r_2 \dots r_n \{r_1 + r_2 \dots + r_n\}^{1-n}$.

Pubblicazioni della R. Accademia dei Lincei.

Serie 1ª — Atti dell'Accademia pontificia dei Nuovi Lincei. Tomo I-XXIII
Atti della Reale Accademia dei Lincei. Tomo XXIV-XXVI.

Serie 2ª — Vol. I. (1873-74).
Vol. II. (1874-75).
Vol. III. (1875-76). Parte 1ª Transunti.
2ª Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.*
3ª Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.*
Vol. IV. V. VI. VII. VIII.

Serie 3ª — Transunti. Vol. I-VIII. (1876-84).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I. (1, 2). — II. (1, 2). — III-XIX.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XIII.

Serie 4ª — Rendiconti. Vol. I-VII. (1884-91).
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-VII.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-X.

Serie 5ª — Rendiconti *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-XXI. (1892-1913). 1° Sem. Fasc. 12.
Rendiconti *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XXI. (1892-1913). Fasc. 1°-2°.
Memorie *della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.* Vol. I-IX. Fasc. 13°.
Memorie *della Classe di scienze morali, storiche e filologiche.* Vol. I-XII.

CONDIZIONI DI ASSOCIAZIONE

AI RENDICONTI DELLA CLASSE DI SCIENZE FISICHE, MATEMATICHE E NATURALI DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

I Rendiconti della Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali della R. Accademia dei Lincei si pubblicano due volte al mese. Essi formano due volumi all'anno, corrispondenti ognuno ad un semestre.

Il prezzo di associazione per ogni volume e per tutta l'Italia è di L. 10; per gli altri paesi le spese di posta in più.

Le associazioni si ricevono esclusivamente dai seguenti editori-librai:

Ermanno Loescher & C.° — *Roma, Torino* e *Firenze.*
Ulrico Hoepli. — *Milano, Pisa* e *Napoli.*

INDICE

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 15 giugno 1913.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

PRESENTAZIONE DI LIBRI

CORRISPONDENZA

ERRATA-CORRIGE

A pag. 673 formola (3) in luogo di $R = r_1 r_2 \dots r_n$ si legga $R = r_1 r_2 \dots r_n \{r_1 + r_2 + r_n\}^{1-n}$.

E. Mancini *Segretario d'ufficio, responsabile.*

Abbonamento postale.